



Cristaux optiques non linéaires dopés ytterbium : un challenge pour la miniaturisation ultime des lasers solides verts.

Federico Nabil Khaled

► To cite this version:

Federico Nabil Khaled. Cristaux optiques non linéaires dopés ytterbium : un challenge pour la miniaturisation ultime des lasers solides verts.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. <NNT : 2015PA066394>. <tel-01305923>

HAL Id: tel-01305923

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01305923>

Submitted on 22 Apr 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

École doctorale Physique et Chimie des Matériaux

Spécialité : Sciences des Matériaux

**Cristaux optiques non linéaires dopés ytterbium : un challenge
pour la miniaturisation ultime des lasers solides verts.**

Par Federico Khaled

Thèse de doctorat

Dirigée par M. Gérard Aka

Présentée et soutenue publiquement le 20 octobre 2015

Devant un jury composé de :

M. A. Shukla	Professeur, IMPMC	Président
Mme. V. Jubéra	Maître de Conférence, ICMCB	Rapporteur
Mme. P. Segonds	Professeur, Institut Néel	Rapporteur
M. L. Gheorghe	Chercheur Catégorie A, INFLPR	Examineur
M. J. Petit	Ingénieur de Recherche, ONERA	Examineur
M. G. Aka	Professeur, IRCP-Chimie ParisTech	Directeur de thèse
M. P. Loiseau	Maître de Conférence, IRCP-Chimie ParisTech	Invité

*Thèse préparée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Paris (Chimie ParisTech) au sein du
groupe MPOE de l'Institut de Recherche de Chimie Paris*

**Cette thèse a été financée par l'Agence
Nationale de la Recherche (Projet
BORATESYB N°GUI-AAP-04)**



« L'expérience c'est le nom que chacun donne à ses erreurs »

Oscar Wilde

« Le bonheur, c'est avoir une bonne santé et une mauvaise mémoire »

Ingrid Bergman

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée dans le groupe Matériaux pour la Photonique et l'Opto-Électronique (**MPOE**) de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (**IRCP**), anciennement connu comme (l'illustre) Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (**LCMCP**) côté École de Chimie (**Chimie ParisTech**, nouveau nom de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, **ENSCP**). À cette occasion, je tiens à remercier les différents directeurs du laboratoire pour m'avoir accueilli dans leur structure : Michel Mortier, et anciennement Gérard Aka et Clément Sanchez.

Je remercie également les membres du Jury d'avoir consenti à évaluer mon travail. En premier lieu les rapporteurs **Véronique Jubéra** de l'*ICMCB* ainsi que **Patricia Segonds** de l'*Institut Néel* : je m'excuse encore une fois des délais très courts et de la longueur du manuscrit. En second lieu les examinateurs **Johan Petit** de l'*ONERA* et **Lucian Gheorghe** du *SSQEL* pour leurs critiques constructives, et **Abhay Shukla** de l'*IMPMC* pour avoir présidé ce Jury.

Le bon déroulement de ces travaux n'aurait pas pu se faire sans le financement de l'Agence Nationale de la Recherche (**ANR**), via ce fabuleux projet franco-roumain ! Mais surtout cela n'aurait pas pu aboutir sans l'encadrement au quotidien de **Pascal Loiseau** et de **Gérard Aka**. Merci à vous d'avoir pris le temps (malgré vos emplois du temps ultra chargés !) pour m'aider, discuter, en bref de m'avoir bien encadré. Ces trois années (et plus si on conte les cours en école d'ingénieurs ^^) seront un très bon souvenir. Gérard j'attends toujours la bouteille de champagne pour les **400mW** de vert obtenu avec le **YCOB** !

Je tiens aussi à remercier le réseau CMDO+ pour avoir financé deux missions à l'Institut Néel en collaboration avec **Patricia Segonds**. Je la remercie vivement pour son accueil, sa disponibilité et son aide pour les expériences sur sphère. Merci à **Elodie** et à **Feng** pour leur aide. Un très grand merci à **Jérôme** pour les échanges sur le Laue et le polissage ! On va bientôt tester les lames HPP !

Je n'oublie pas **Lucian** et toute l'équipe du *SSQEL* pour leur accueil (royal !). Bonne chance pour ton neveu (il va tout cartonner dans *The Voice*). Merci à **Gabriela** pour les superbes résultats laser du *LGSB* et bonne chance pour ta soutenance ! Merci à **Flavius** pour les cristaux de *LGSB* : passer de la pêche à la cristallogénèse ce n'est pas chose aisée !

Au niveau du laboratoire, je tiens à remercier de façon générale toutes les personnes que j'ai eu la chance de rencontrer. Merci à **Catherine**, **Ikrame**, et **Elisabeth** pour avoir toujours accepté de signer tous les papiers à la dernière minute (les OM à la veille du départ). Merci à **Yann** pour les manips RPE à froid, et à **Laurent Binet** pour s'être arraché les cheveux sur les formidables variations angulaires RPE du *BCBF* (ça fait toujours des belles images ^^). Merci à **Philippe Goldner** sans qui le labo en plein mois d'août aurait été vraiment désert. **Laurent Michely**, tu as su me transmettre ta passion du polissage et grâce à ton œil d'expert, j'ai su retrouver la croix ! **Jean-François**, sans ton atelier et tes compétences le labo aurait sans doute déjà coulé, et la moitié des fours de frittage porteraient encore les séquelles de mon passage. **Patrick** le viking, merci pour cette bonne humeur, ces histoires (sans fin), le nouveau PC qui m'a permis d'écrire sans (trop) planter ce pavé, et merci de m'avoir aidé à ressusciter l'ancien spectro pour la fluo. Merci à **Akiko** pour les très bons gâteaux que tu ramènes à tes anciens collègues affamés ! Je n'oublie pas non plus

les résidents du premier étage : **Patrick** aussi connu comme l'Ours des Pyrénées (fais attention pour ne plus rien te casser quand même !) et **Gilles** le maître de FullProf.

Je n'oublie pas la team croissance qui s'agrandit de jour en jour : **Alban** et **Simon** (« le YAG ça se fait les yeux fermés » mais le creuset percé aussi non ? ^^) ; **Marie-Hélène** qui sera bientôt aussi douée en chinois qu'en Labview (tu m'excuseras auprès de ton fils qui meurt de faim à cause de tes horaires démentiels) ; **Suchinda** (des beaux cristaux dès le début, je suis jaloux !), **Chen** et **Jinlei** (un jour le CBF tu réussiras) la nouvelle génération de crystal grower comme on dit dans le milieu ; **Pascal**, je ne sais pas comment tu fais pour être toujours aussi patient et j'espère que tu réussiras à dompter le four chinois pour faire du YCOB toujours plus gros, toujours plus loin !

Parce qu'une thèse est une véritable aventure humaine (je me devais de caser la phrase ^^), j'ai une pensée spéciale pour les thésards ayant commencé l'aventure en même temps : **Karmel** (*Brasil é um país bonito*), **Hélène** (tu pourras bientôt profiter pleinement des vastes étendues russes), **Alexandre** le volleyeur franco-chino-malgache dont les chorégraphies resteront mythiques (elle est cool la girafe de l'ATCP non ?), **Paci** qui nous a fait découvrir le monde fabuleux des GN et de l'escrime médiévale (tu vas bientôt pouvoir briller !), **Simon Léoment** et les déjeuners-ciné WTF, **Camille** et son rire communicatif, **Vussal** qui aura réussi à découvrir la face cachée de notre assemblée nationale (j'attends l'invitation pour Baku). Je remercie la précédente génération qui a su nous transmettre les secrets du labo : **Simon Pepito** (un bon mentor de la cristallogenèse et surtout une bible vivante de tous les événements sportifs depuis la première publication de *l'Equipe*), **Biaggio** (le roi de l'immobilier parisien), **Anaël**, **Mathieu**, **Xavier**, **Pierre** pour qui la route aura été longue mais qui a réussi à survivre (peut être grâce à *Street Fighter*) et **Gustavo** qui nous aura accompagné jusqu'au petit matin faire la tournée des bars. Place maintenant à la nouvelle génération : **Suchinda** (merci pour ton aide durant le stage, bonne continuation pour la suite, mais fais attention à tes amis ladyboy), **Julia** (qui partage bien plus que des salades avec Hélène), **Mariem** (tu as enfin réussi à commencer la thèse), **Fanny** (la thèse c'est plus secure que la stat-up), **Chen** (qui fera péter les watts c'est sûr !), **Sacha** (une conf à Barcelone au bout d'un mois ne présage que des bonnes choses), et pour finir **Jinlei** qui aura été un très bon compagnon de route ces deux dernières années pour faire les 400 coups au labo ou en soirée (merci aux spots rouges en passant). Petite pensée aux anciens stagiaires du labo : **Vincent**, **Jacques** et ses mails formidables, **Benoît**, **Charles**, **Clément** et **JB** parti s'exiler dans le grand froid canadien (ton pot de départ était mémorable).

Je ne peux pas oublier les co-bureaux : **Alban**, pour tous tes conseils scientifiques, pour avoir voulu faire ma culture musicale, pour le soutien (toujours taquin) lors de la dernière ligne droite. ; **Christian** qui nous a fait découvrir le haggis et le whisky typiquement écossais ; l'inoubliable **Pipich** qui m'aura initié au côté sombre des paris en ligne, à TLMVSP (on est champion de diamant !!!) et qui aura repeint la salle de chimie en noir tout en mangeant des pommes !

Je remercie également **Marsou**, **Marie**, **Elodie**, **Gilles**, **Rodrigo** pour tous les bons moments passés hors labo (parce que oui il y a une vie en dehors de la thèse). Je remercie mes parents et mon frère pour m'avoir poussé en avant et pour faire preuve d'un soutien indéfectible. Les derniers mots seront pour celle qui est entrée dans ma vie récemment et qui y occupe désormais une place plus qu'essentielle...

Sommaire général

<i>Introduction générale.</i>	15
<i>Chapitre 1 : Quelques considérations théoriques.</i>	23
1.1 Introduction	23
1.2 Quelles applications pour les lasers verts ?	23
1.3 L'effet laser.	25
1.3.1 Principe de fonctionnement de l'effet laser.	25
1.3.2 Comment réaliser l'émission laser à $1\mu\text{m}$?	27
1.3.3 Paramètres pertinents pour le choix du milieu amplificateur.	31
1.4 Optique non linéaire et doublage de fréquence.	32
1.4.1 Introduction à l'optique non linéaire.	32
1.4.2 Effets non linéaires d'ordre 2.	33
1.4.2.1 Définitions et classifications des milieux anisotropes.	34
1.4.2.2 Interactions à trois ondes dans un milieu anisotrope.	36
1.4.2.3 Accord de phase.	38
1.4.3 Paramètres pertinents pour le choix du milieu non linéaire.	40
1.5 Croissance Cristalline.	42
1.5.1 La méthode Czochralski.	42
1.5.1.1 Historique et développement.	42
1.5.1.2 Descriptif du four de croissance.	43
1.5.1.3 Paramètres de croissance.	44
1.5.2 Rapide comparaison des différentes techniques de croissance « usuelles ».	47
1.5.2.1 Méthode Czochralski.	48
1.5.2.2 Croissance par la technique TSSG.	48
1.5.2.3 Méthode Bridgman.	49
1.5.2.4 Méthode par fusion de zone : four à concentration de rayonnement.	50
1.6 Etat de l'art des matériaux laser et non linéaires pour l'auto-doublage de fréquence.	51
1.6.1 Famille des huntites de formule générale $\text{ReAl}_3(\text{BO}_3)_4$ avec $\text{Re} = \text{Terres rares}$.	51
1.6.2 LiNbO_3 .	53
1.6.3 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$.	57
1.6.4 $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ (LCB).	58
1.6.5 $\text{Na}_3\text{La}_9\text{O}_3(\text{BO}_3)_8$.	61
1.6.6 LaBGeO_5 .	63
1.6.7 BaCaBO_3F .	65
1.6.8 Famille des oxoborates de terre rare et de calcium : $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (LnCOB).	67
1.7 Conclusion du Chapitre 1	71
Bibliographie du Chapitre 1.	76
<i>Chapitre 2 : Cristallogenèse des matrices optiques non linéaires non dopées et dopées aux ions ytterbium .</i>	91
2.1 Introduction.	91
2.2 Matrice oxy-fluorée BaCaBO_3F .	91
2.2.1 État de l'art.	91
2.2.2 Étude de différents paramètres de réaction à l'état solide du composé non dopé.	92
2.2.2.1 Atmosphère de réaction à l'état solide.	92
2.2.2.2 Choix du réactif fluoré.	94

Sommaire général

2.2.2.3	Effet de l'agent fluorant.	95
2.2.2.4	Synthèse en une étape ou deux étapes ?	97
2.2.2.5	Conclusion sur les conditions de synthèse du BCBF par réaction à l'état solide.	98
2.2.3	Dopage à l'Ytterbium : le problème de la compensation de charge !	100
2.2.3.1	Compensation de charge cationique ou anionique ?	100
2.2.3.2	Synthèses par réaction à l'état solide et caractérisation par DRX de BCBF: Yb.	101
2.2.3.2.1	Co-dopage Yb — Na dans le site du calcium.	101
2.2.3.2.2	Co-dopage Yb — K dans les sites du calcium et du baryum.	102
2.2.3.3	Mesure des déclins de fluorescence.	103
2.2.4	Substitution partielle du baryum par le strontium en vue de renforcer la tenue mécanique du BCBF.	105
2.2.4.1	Synthèses par réaction à l'état solide.	105
2.2.4.2	Étude de la solution solide entre le baryum et le strontium dans le BCBF.	106
2.2.4.3	BCBF substitué au strontium, et co-dopé ytterbium et sodium.	109
2.2.4.4	Résumé de la substitution partielle de baryum par du strontium dans le BCBF.	111
2.2.5	Cristallogenèse par la méthode Czochralski.	111
2.2.5.1	Matériau dopé ytterbium : $Ba(Ca_{0,96}Yb_{0,03}Na_{0,03})BO_3F$.	111
2.2.5.2	BCBF substitué au strontium.	116
2.2.5.3	BCBF substitué strontium et dopé ytterbium.	118
2.2.5.4	Insertion des dopants dans la matrice de BCBF.	120
2.2.5.4.1	Étude comparée des paramètres de maille.	121
2.2.5.4.2	Dosage élémentaire des cristaux élaborés.	122
2.2.6	Cristallogenèse par la méthode Top-Seeded Solution Growth (TSSG).	124
2.2.6.1	Étude du pseudo- diagramme de phase BCBF: Sr; Yb; Na — NaF.	124
2.2.6.2	Croissance en flux avec chauffage résistif.	126
2.2.6.3	Conclusion sur la cristallogenèse du BCBF.	127
2.3	Matrice huntite $La_xGd_ySc_z(BO_3)_4$ ($x + y + z = 4$).	128
2.3.1	Etat de l'art.	128
2.3.2	Étude du diagramme de phase $La_yGd_{1-y}Sc_3(BO_3)_4 - La_yGd_{1-y}(BO_3)$.	130
2.3.2.1	Contexte.	130
2.3.2.2	Étude par réaction à l'état solide.	131
2.3.2.3	Conclusion sur le diagramme de phase $La_yGd_{1-y}Sc_3(BO_3)_4 - La_yGd_{1-y}(BO_3)$.	139
2.3.3	Cristallogenèse par la méthode Czochralski.	139
2.3.3.1	Essais de croissance pour le matériau non dopé au SSQEL.	139
2.3.3.2	Essais de croissance du matériau dopé Yb^{3+} .	141
2.3.3.2.1	Croissance de cristaux de petites dimensions.	141
2.3.3.2.2	Mise à l'échelle des cristaux.	142
2.3.3.2.2.1	Optimisation de la composition du bain.	142
2.3.3.2.2.2	Optimisation des conditions de croissance.	147
2.3.3.3	Incorporation du dopant Yb dans la matrice de LGSB.	152
2.3.3.4	Conclusion sur la cristallogenèse du LGSB par la méthode Czochralski.	152
2.4	Matrice oxoborate de calcium et de terre rare $YCa_4O(BO_3)_3$ (YCOB).	154
2.4.1	Croissance d'un cristal de YCOB très peu dopé Yb^{3+} .	154
2.5	Conclusion du Chapitre 2.	158
	Bibliographie du Chapitre 2.	159

Sommaire général

<i>Chapitre 3 : Caractérisations physiques et spectroscopiques des matrices optiques non linéaires.</i>	167
3.1 Introduction.	167
3.2 Propriétés physiques et optiques linéaires.	167
3.2.1 Propriétés physiques.	167
3.2.1.1 Matrice BCBF.	168
3.2.1.1.1 Coefficients d'expansion thermique.	168
3.2.1.1.2 Transition de phase du premier ordre ou transition ordre-désordre ?	172
3.2.1.1.3 Analyse Thermique Différentielle.	172
3.2.1.1.4 Spectroscopie Raman.	173
3.2.1.2 Coefficients d'expansion thermique dans la matrice LGSB.	175
3.2.1.3 Coefficients d'expansion thermique dans la matrice YCOB.	177
3.2.2 Détermination des indices de réfraction.	178
3.2.3 Investigation des propriétés non linéaires.	181
3.3 Propriétés spectroscopiques de l'ion Yb^{3+} .	184
3.3.1 Environnement local de la terre rare sondée par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).	184
3.3.1.1 Principe de la mesure RPE.	184
3.3.1.2 Etude de la matrice YCOB:Yb.	186
3.3.1.3 Etude de la matrice BCBF: Sr;Yb.	193
3.3.2 Diagramme des niveaux d'énergie.	199
3.3.2.1 Matrice BCBF: Sr.	199
3.3.2.2 Matrice LGSB.	202
3.3.2.3 Matrice YCOB.	204
3.3.3 Sections efficaces.	206
3.3.3.1 Absorption en lumière polarisée.	206
3.3.3.1.1 Matrice BCBF: Sr.	206
3.3.3.1.2 Matrice LGSB.	207
3.3.3.1.3 Matrice YCOB.	209
3.3.3.1.4 Comparaison des sections efficaces d'absorption.	209
3.3.3.2 Emission en lumière polarisée.	211
3.3.3.2.1 Matrice BCBF: Sr;Yb.	211
3.3.3.2.2 Matrice LGSB:Yb.	212
3.3.3.2.3 Matrice YCOB:Yb.	214
3.3.3.2.4 Comparaison des sections efficaces d'émission.	214
3.3.3.3 Sections efficaces de gain.	215
3.4 Emission laser infra-rouge.	217
3.4.1 Comparaison des paramètres laser.	217
3.4.2 Emission laser dans la matrice de BCBF: Sr;Yb.	218
3.4.3 Emission laser dans la matrice de LGSB:Yb.	222
3.4.3.1 Optimisation de la transmission du miroir de sortie.	224
3.4.3.2 Optimisation de la taille du faisceau de pompe.	225
3.4.3.3 Performances laser des deux échantillons de LGSB:Yb(13%at).	226
3.4.4 Emission laser dans la matrice de YCOB:Yb.	228
3.4.4.1 Optimisation de la transmission et du rayon de courbure du miroir de sortie.	229
3.4.4.1.2 Optimisation de la taille du faisceau de pompe.	231
3.4.4.1.3 Comparaison des différents échantillons.	232

Sommaire général

3.4.5	Conclusion sur les tests d'émission laser infra-rouge.	233
3.5	Expérience d'auto-doublage de fréquence dans la matrice de YCOB:Yb.	234
3.6	Conversion de fréquence : Génération de Seconde Harmonique en type I à 1064nm.	236
3.6.1	Contexte.	236
3.6.2	Recherche d'un optimum pour la GSH en type I à 1064nm.	238
3.7	Conclusion du Chapitre 3.	245
	Bibliographie du Chapitre 3	247
	Conclusion générale	250
Annexes		
1.	Calcul des sections efficaces d'absorption, d'émission et de gain.	259
1.1.	Généralités.	259
1.2.	Sections efficaces d'absorption.	259
1.3.	Section efficaces d'émission.	259
1.3.1.	Méthode de réciprocité (RM).	259
1.3.2.	Méthode de Fuchtbauer-Ladenburg (FL).	260
1.3.3.	Combinaison des deux méthodes RM et FL.	261
1.4.	Section efficace de gain.	262
2.	Détermination des angles d'accord de phase pour la Génération de Seconde Harmonique (GSH), et coefficient non linéaire effectif associé.	263
2.1.	Type d'accord de phase.	263
2.2.	Détermination des angles d'accord de phase.	263
2.2.1.	Milieu uniaxe.	263
2.2.2.	Milieu biaxe.	264
2.3.	Coefficient non linéaire effectif.	266
2.3.1.	Milieu uniaxe.	266
2.3.2.	Milieu biaxe.	267
3.	Dosage élémentaire dans la matrice de BCBF.	269
3.1.	Résultats d'analyse élémentaire par la technique d'ICP-AES.	269
3.2.	Résultats d'analyse élémentaire par la technique de micro-sonde (Electron Probe MicroAnalyser).	274
4.	Synthèse par refroidissement lent avec nucléation spontanée.	276
5.	Détermination d'indice de réfraction par la méthode du minimum de déviation.	279
5.1.	Définition.	279
5.2.	Etude de la déviation.	280
5.3.	Application du minimum de déviation à la mesure de l'indice n du prisme.	280
6.	Spectroscopie Raman.	282
6.1.	Effet Raman.	282
6.2.	Modes de vibration actifs par spectroscopie Raman pour le BCBF.	283
6.2.1.	Groupe d'espace $P\bar{6}2m$.	283
6.2.2.	Groupe d'espace $R3$.	284
7	Croissance d'un cristal de YCOB non dopé pour des caractérisations en optique non linéaire.	287
8.	Mise en forme des échantillons.	294
8.1.	Orientation par la méthode Laue.	294

Sommaire général

8.2.	<i>Application à l'orientation des échantillons de YCOB dans des directions d'accord de phase hors plan principaux.</i>	295
8.3.	<i>Polissage.</i>	297

Introduction générale

Le mot cristal a pour étymologie « glace » en grec ancien (κρυσταλλος), puisque les cristaux de quartz observés dans la nature étaient alors assimilés à de l'eau refroidie si fortement qu'elle restait gelée à jamais. Depuis lors, les cristaux naturels ne cessent de fasciner en raison de leurs formes géométriques et de leurs couleurs, et nombre de vertus leurs sont attribuées. Ainsi, au moyen-âge, l'évêque Marbode de Rennes rédige un lapidaire [1] qui connaît un véritable succès¹ sur les propriétés médicinales de certaines gemmes naturelles : « l'agate trompe la soif et est bonne pour la vue » ; « le saphir rajeunit le corps, met à l'abri de l'erreur, rassure les âmes et apaise la colère du ciel » ; « l'améthyste évite l'ébriété »...

À partir du 18^e siècle, les premières observations scientifiques des minéraux permettent à Romé de l'Isle et Haüy de poser les bases d'une nouvelle science : la cristallographie. Au 19^e siècle, la notion de réseau et de symétrie apparaît alors avec Bravais [2], puis la découverte des rayons X par Röntgen en 1895 [3] permet l'essor de cette science. La compréhension des structures cristallines et le développement d'appareils de mesure de diffraction des rayons X a pu voir le jour notamment avec les contributions apportées par Laue [4], Bragg (père et fils) [5], Debye et Scherrer [6], Mauguin [7], Patterson [8], Rietveld [9]...

Parallèlement à l'essor de la cristallographie, plusieurs méthodes de croissance ont été progressivement développées (Verneuil [10], Czochralski [11], Bridgman-Stockbarger [12-13], Kyropoulos [14]...) puis automatisées dans le but de synthétiser différents types de monocristaux : gemmes synthétiques pour la joaillerie, semi-conducteur pour l'industrie électronique... La démonstration de l'effet laser dans un cristal de rubis [15], puis de la conversion de fréquence dans un cristal de quartz pompé par un laser rubis [16], ont initié une période très prolifique pour la synthèse de nouvelles phases cristallines (composés iono-covalents et ioniques) présentant des propriétés optiques luminescentes et/ou non linéaires.

Pour répondre à un nombre croissant d'applications (détection de polluants atmosphériques [17], usinage chimique [18], traitement cutané [19]...), les recherches menées conjointement dans le monde académique et industriel s'orientent vers le développement de sources lasers solides de haute puissance pour obtenir des systèmes compacts, à grande durée de vie et à faible coût d'entretien.

Néanmoins, il existe peu de lasers solides qui proposent une émission efficace dans le domaine visible, couvrant ainsi une très petite partie de ce spectre. On peut citer les lasers contenant l'ion Praséodyme et quelques lasers accordables tels que l'alexandrite ($BeAl_2O_4:Cr$), la forsterite ($Mg_2SiO_4:Cr$), le LiSAF ($LiSrAlF_6:Cr$) et le saphir : titane ($Al_2O_3:Ti$), qui couvrent entre une dizaine et une centaine de nanomètres. Une solution alternative est de coupler un cristal laser avec un cristal optique non linéaire (de groupe d'espace non-centrosymétrique et non cubique). Si le cristal non linéaire possède une biréfringence adaptée, alors il est possible de réaliser l'accord de phase par biréfringence et de couvrir ainsi une plus grande partie du spectre visible à partir d'un rayonnement laser fondamental infra-rouge.

¹ Aussi connu sous le nom de Marbœuf (1035-1123), son ouvrage compte encore 125 copies sur les 615 manuscrits lapidaires que possèdent les bibliothèques d'Europe.

Introduction générale

Pour profiter au maximum des avantages que présentent les sources lasers solides ; l'idéal est de pouvoir réaliser au sein d'une même matrice cristalline l'effet laser et sa conversion de fréquence *in situ* : il s'agit alors de réaliser l'auto-doublage de fréquence. Les recherches menés dans ce sens ont montré que les cristaux présentant des groupements borates ($[BO_3]$, $[BO_4]$, $[B_3O_7]$ ou $[B_3O_6]$) et pouvant accueillir des ions luminescents dans leurs structures constituent probablement la meilleure source de cristaux bi-fonctionnels pour des applications d'auto-doublage de fréquence dans le domaine du visible.

Ce projet de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR International (BORATESYB) entre le groupe *Matériaux pour la Photonique, l'Opto-Électronique* (MPOE) de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) et le *Solid-State Quantum Electronics Laboratory* (SSQEL) du National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics (INFLPR) à Bucarest. L'un des objectifs du projet BORATESYB vise à identifier et synthétiser de nouvelles matrices non linéaires, permettant de relever le challenge d'une émission laser auto-doublage de fréquence. Une fois élaborées sous forme de monocristaux, les performances lasers, non linéaires et d'auto-doublage de fréquence de ces matrices doivent être caractérisées.

La première partie du manuscrit recensera tout d'abord quelques exemples d'applications nécessitant une émission visible dans le vert. Puis les concepts à la base du fonctionnement laser dans les cristaux, ainsi que l'origine des phénomènes d'optique non linéaire seront explicités. Enfin, les matrices cristallines de la famille des borates permettant de réaliser l'auto-doublage de fréquence seront présentées et comparées.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude de la cristallogenèse de deux matrices optiques non linéaires de la famille des borates, non dopées et dopées aux ions ytterbium, qui sont en mesure de réaliser l'auto-doublage de fréquence : $BaCaBO_3F$ (BCBF) pour lequel différents mécanismes de compensation de charge peuvent *a priori* avoir lieu lors de l'insertion d'ions luminescents, et $La_xGd_ySc_z(BO_3)_4$ (LGSB; $x + y + z = 4$) qui possède une fusion non congruente mais qui est susceptible de pouvoir être élaboré en chauffage inductif par la méthode de tirage Czochralski. L'optimisation des conditions de synthèse et des paramètres de tirage pour ces deux matrices seront présentées. En outre, quelques essais de croissance sur une matrice optique non linéaire déjà bien connue ($YCa_4O(BO_3)_3$, (YCOB) et ayant démontré la faisabilité d'auto-doublage seront entrepris.

La troisième et dernière partie de ce manuscrit sera consacrée à l'étude des propriétés de spectroscopie optique, de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et laser de l'ion ytterbium dans les matrices de BCBF, LGSB et YCOB. Nous présenterons notamment la démonstration, pour la première fois, de l'effet laser de l'ion ytterbium, autour de $1\mu m$ dans les matrices de BCBF et LGSB en régime continu. Concernant la matrice de YCOB, nous rapporterons la première mesure directe du rendement de conversion pour la Génération de Seconde Harmonique (GSH) en type I à $1064nm$ associée à des directions d'accord de phase hors des plans principaux, et nous présenterons les nouvelles performances de cette matrice pour l'auto-doublage de fréquence.

Bibliographie

- [1] Cornarius, “Marbodi Liber Lapidum, seu de Gemmis”, ed. J.C. Dieterich, 164 pages 1799.
- [2] A. Bravais, “Études cristallographiques”, ed. Gauthier Villars, 1866.
- [3] W.C. Röntgen, “On a new kind of rays”, *Nature*, vol. 53, pp 274-276, 1912. Traduction de A. Stanton à partir du texte original “Ueber eine neue Art von Strahlen”, *Sitzungsberichte der Würzburger Physik-med. Gessellschaft*, pp 1-9, 1896.
- [4] W. Friedrich, P. Knipping, & M. Laue, “Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen”, *Sitzungsberichte der Kgl. Bayer. Akad. der Wiss*, pp. 303–322, 1912.
- [5] W.H. Bragg, “Xrays and crystals”, *nature*, vol. 90, pp 219-219, 1912.
- [6] P. Debye and P. Scherrer, “Interferenzen an regellos oientierten Teilchen in Röntgenliht”, *Z. Physik.*, vol. 17, pp 277-283, 1916.
- [7] C. Mauguin, “La Structure des Cristaux Déterminée au moyen des Rayons X”, *Société « Journal de Physique »*, ed. Les Presses universitaires de France, 1924.
- [8] A.L. Patterson, “A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals.”, *Phys. Rev.*, vol. 46, pp 372–376, 1934.
- [9] H.M. Rietveld, “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.”, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, pp 65–71, 1969.
- [10] A. Verneuil, “The artificial production of the ruby by fusion.”, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’Académie des Sciences*, vol. 135, pp 791-794, 1902.
- [11] J. Czochralski, “Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle”, *Z. Phys. Chem*, vol. 92, pp. 219-221, 1918.
- [12] P.W. Bridgman, “Certain Physical Properties of Single Crystals of Tungsten, Antimony, Bismuth, Tellurium, Cadmium, Zinc, and Tin”, *Proc. Am. Acad. Arts Sc.*, vol. 60, pp 305-383, 1925.
- [13] D.C. Stockbarger, “The Production of Large Single Crystals of Lithium Fluoride”, *Review of Scientific Instruments*, vol. 7, pp 133-136, 1936
- [14] S. Kyropoulos, “A method for the production of larger crystals”, *Zeitschrift Fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 154, pp 308-313, 1926.
- [15] T.H. Maiman, “Stimulated Optical Radiation in Ruby”, *Nature*, vol. 187, pp493-494, 1960.
- [16] P.A. Franken, A.E. Hill, C. Peters and G. Weinreich, “Generation of Optical Harmonics”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, pp 118-119, 1961.

Introduction générale

[17] J. Barrientos Barria, “Développement de deux instruments LIDAR multi-longueurs d'onde et multi-espèces à base de sources paramétriques”, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (PARIS VI), 2014.

[18] J. Meijer, “Laser beam machining (LBM), state of the art and new opportunities”, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 149, pp 2-17, 2004.

[19] S. Popov, "Fiber Laser Overview and Medical Applications", *Tunable Laser Applications (2nd ed.)* by F.J. Duarte (Boca Raton: CRC Press), pp. 197–226, 2009

Chapitre 1

Sommaire du Chapitre 1

Chapitre 1 : Quelques considérations théoriques.	23
1.1 Introduction.	23
1.2 Quelles applications pour les lasers verts ?	23
1.3 L'effet laser.	25
1.3.1 Principe de fonctionnement de l'effet laser.	25
1.3.2 Comment réaliser l'émission laser à $1\mu\text{m}$?	27
1.3.3 Paramètres pertinents pour le choix du milieu amplificateur.	31
1.4 Optique non linéaire et doublage de fréquence.	32
1.4.1 Introduction à l'optique non linéaire.	32
1.4.2 Effets non linéaires d'ordre 2.	33
1.4.2.1 Définitions et classifications des milieux anisotropes.	34
1.4.2.2 Interactions à trois ondes dans un milieu anisotrope.	36
1.4.2.3 Accord de phase.	38
1.4.3 Paramètres pertinents pour le choix du milieu non linéaire.	40
1.5 Croissance Cristalline.	42
1.5.1 La méthode Czochralski.	42
1.5.1.1 Historique et développement.	42
1.5.1.2 Descriptif du four de croissance.	43
1.5.1.3 Paramètres de croissance.	44
1.5.2 Rapide comparaison des différentes techniques de croissance « usuelles ».	47
1.5.2.1 Méthode Czochralski.	48
1.5.2.2 Croissance par la technique TSSG.	48
1.5.2.3 Méthode Bridgman.	49
1.5.2.4 Méthode par fusion de zone : four à concentration de rayonnement.	50
1.6 Etat de l'art des matériaux laser et non linéaires pour l'auto-doublage de fréquence.	51
1.6.1 Famille des huntites de formule générale $\text{ReAl}_3(\text{BO}_3)_4$ avec $\text{Re} = \text{Terres rares}$.	51
1.6.2 LiNbO_3 .	53
1.6.3 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$.	57
1.6.4 $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ (LCB).	58
1.6.5 $\text{Na}_3\text{La}_9\text{O}_3(\text{BO}_3)_8$.	61
1.6.6 LaBeO_5 .	63
1.6.7 BaCaBO_3F .	65

Sommaire du Chapitre 1

1.6.8	Famille des oxoborates de terre rare et de calcium : $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (LnCOB).	67
1.7	Conclusion du Chapitre 1.	71
	Bibliographie du Chapitre 1	76

Chapitre 1 : Quelques considérations théoriques.

1.1 Introduction.

Les principales applications des lasers émettant dans le vert sont présentées dans cette partie. En raison de leur compacité, de leur faible coût d'entretien, et de leur meilleure durée de vie, nous nous sommes intéressés à des systèmes lasers solides.

Parmi les lasers solides, l'utilisation de diodes lasers émettant dans le domaine visible n'est pas toujours satisfaisante, en raison principalement de leur divergence ou de leur monochromaticité insuffisante. En effet, certaines diodes lasers commerciales émettant dans le vert présentent un spectre d'émission s'étalant sur plusieurs nanomètres [1]. Et dans le cas où la finesse spectrale est bonne [2], les puissances obtenues sont encore trop faibles, ne dépassant pas la trentaine de milliwatts en régime continu.

Nous nous sommes donc intéressés à l'obtention de lumière visible dans le domaine du vert, via des processus d'optiques non linéaires, qui ont su démontrer des performances en régime continu très encourageantes ces dernières années [3,4,5]. Ce chapitre introductif servira donc à poser les bases de ces phénomènes, ainsi que les critères pertinents à étudier avant de choisir une matrice.

Par la suite, nous présenterons la technique de croissance cristalline utilisée au cours de cette thèse (méthode de tirage Czochralski), que nous comparerons avec les autres techniques couramment utilisées en cristallogenèse. Enfin, nous finirons par la présentation de l'état de l'art des matrices optique non linéaire pour lesquelles des propriétés laser et/ou d'auto-doublage de fréquence ont été démontrées.

1.2 Quelles applications pour les lasers verts ?

Alors que des systèmes lasers émettant dans le domaine de l'infra-rouge (IR) peuvent servir à la détection de certains polluants atmosphériques ou à des applications militaires (laser de puissance, brouillage de missile...), et que les systèmes lasers émettant dans l'ultra-violet (UV) servent par exemple à l'usinage de certains matériaux comme les LEDS, certaines applications nécessitent toujours une émission laser dans le visible, et plus particulièrement dans le vert.

C'est notamment le cas des dispositifs d'affichage. Précédant la technologie des écrans à cristaux liquides dits LCD (Liquid Crystal Display) et des LED/OLED (Organic Light-Emitting Diode), la couleur dans les dispositifs d'affichage était obtenue par l'association des trois couleurs primaires rouge, vert et bleu dans des tubes cathodiques (système RGB). Cependant, les couleurs primaires pouvant être générées dans ces tubes ne correspondent pas aux couleurs « les plus pures » selon l'œil humain (à savoir $470 \pm 10nm$ pour le bleu, $530 \pm 10nm$ pour le vert et $620 \pm 5nm$ pour le rouge) [6]. Ainsi, si l'on considère le diagramme de couleur publié par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), on se rend compte que ni les tubes cathodiques, ni les technologies LCD ou OLED (bien que très satisfaisantes) ne permettent de couvrir l'ensemble des couleurs que l'œil humain peut discerner (voir Figure 1.1 et [7]). De plus, dans la mesure où

la lumière émise par un laser est directionnelle, on peut obtenir une brillance importante¹. Cela entraîne donc un meilleur rendu visuel pour l'observateur.

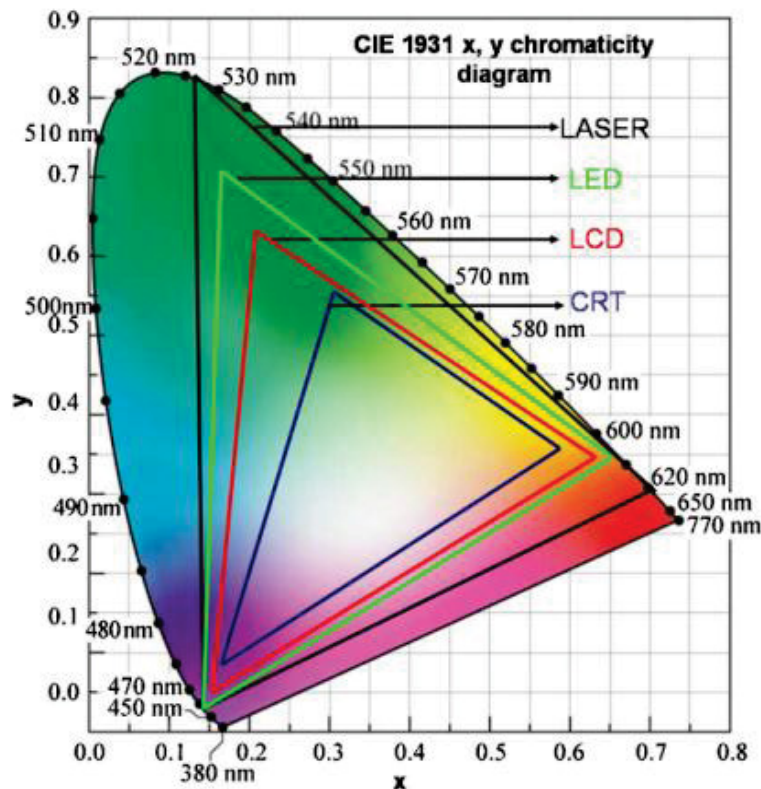


Figure 1.1 : Diagramme des couleurs accessibles pour les différentes technologies LED, LCD et tubes cathodiques (CRT) publiés par la CIE, et figurant dans [7].

D'autres exemples de laser vert sont trouvés dans le domaine médical. Ainsi, une équipe italienne [8] a utilisé un laser vert en doublant la fréquence d'un laser $YAG:Nd$ ($Y_3Al_5O_{12}:Nd$) au moyen d'un cristal non linéaire de LBO (LiB_3O_5) afin de procéder au remodelage du lobe d'oreille d'une femme de 35ans. Une autre application vise à traiter la couperose (sorte d'acné) au moyen d'un laser KTP (cristal non linéaire de $KTiO(PO_4)$) doublant un laser $YAG:Nd$ [9]. Dans le domaine médical, une autre alternative utilisée est l'emploi de lasers à colorants, qui permettent une grande accordabilité de la longueur d'onde, et donc un plus large panel d'organes ou d'objets pouvant être inspectés ou altérés. Leurs principaux inconvénients résident dans leur entretien (durée de vie des colorants plus faible qu'un laser solide) et dans leur encombrement.

Un autre domaine d'application est celui de la spectroscopie, dans lequel le laser vert sert principalement de source d'excitation du laser saphir:titane ($Al_2O_3:Ti$) qui est un des rares système laser pouvant couvrir un grand domaine spectral (de 650 à 1100nm environ) avec une très bonne qualité de faisceau. Originellement, ces lasers étaient pompés par un laser à gaz (laser argon) pouvant délivrer plusieurs watts de puissance moyenne. Néanmoins, leur coût d'entretien (changement des lampes et du gaz) limite fortement leur durée de vie.

L'alternative est l'utilisation des systèmes dit Verdi produits par la société Coherent®, dont deux générations existent aujourd'hui : « l'ancienne » génération DPSS (diode-pumped solid state laser) et la « nouvelle » génération OPSL (Optically pumped semiconductor laser).

¹ La brillance est définie comme une puissance émise par unité de surface et d'angle solide.

Le premier système repose sur le principe de doublage de fréquence d'un cristal laser (par exemple $YVO_4:Nd$) au moyen d'un cristal doubleur de fréquence délivrant ainsi plusieurs dizaines de watt.

En revanche la technologie OPSL repose sur un principe différent : une diode laser irradie un bloc de semi-conducteur III-V constitué de puits quantiques et de couches absorbantes. Le rayonnement infrarouge alors émis, dont la longueur d'onde d'émission est parfaitement contrôlée par l'épaisseur du semi-conducteur, est converti en lumière visible au moyen d'un cristal doubleur de fréquence. Bien que plus compliquée, cette nouvelle architecture permet d'obtenir une très bonne qualité de faisceau et ce, même en faisant varier la puissance de sortie.

Pour finir, il est important de mentionner que les lasers verts peuvent aussi être utilisés pour générer un laser dans l'ultra-violet au moyen d'un cristal non linéaire (principalement du LiB_3O_5 ou du $\beta - BaB_2O_4$) et de phénomènes non linéaires. L'émission dans le vert est donc un élément indispensable ouvrant la voie aux applications dans l'UV, qui nécessitent généralement des puissances moyennes de l'ordre de la dizaine de watts.

Il existe d'autres applications comme la communication sous-marine ou encore la stabilisation de l'iode moléculaire $^{127}I_2$ pour la réalisation d'étalon métrique [10], que nous ne détaillerons pas ici, mais qui témoignent encore une fois du large panel d'application possible des lasers émettant dans le vert.

1.3 L'effet laser.

1.3.1 Principe de fonctionnement de l'effet laser.

Un dispositif LASER (acronyme anglais signifiant *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) repose sur des interactions lumière-matière de trois natures : l'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée. Ces trois phénomènes sont représentés sur la Figure 1.2.

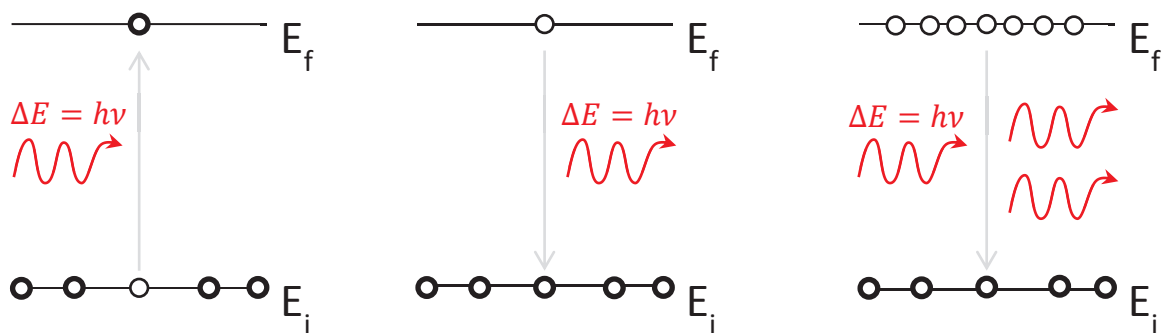


Figure 1.2 : Représentations schématiques des phénomènes d'absorption (gauche), d'émission spontanée (milieu) et d'émission stimulée (droite) pour un atome possédant deux niveaux énergétiques E_i et E_f .

Si l'on considère un ensemble d'atomes possédant chacun deux niveaux énergétiques E_i et E_f , et que l'on envoie un rayonnement d'énergie $\Delta E = h\nu = E_f - E_i$, alors un des atomes du niveau fondamental E_i passe dans le niveau excité d'énergie plus grande E_f . Cela correspond au phénomène d'absorption² (Figure 1.2 gauche).

² Pour qu'il y ait absorption, il faut bien évidemment qu'il y ait au moins un atome dans le niveau E_i et que donc le niveau E_f ne soit pas complètement rempli. Pour un atome donné, ces transitions correspondent à des transitions électroniques, qui doivent vérifier certaines règles, dites de sélection, pour être possibles. Parmi ces règles, il y a

La population du niveau fondamental (n_i) sous l'effet d'une densité de photons ($\rho(\nu)$) à la fréquence ν varie selon l'Eq. 1.1. On note B_{if} le coefficient d'Einstein pour l'absorption.

$$\frac{dn_i}{dt} = -B_{if}n_i(t)\rho(\nu) \quad \text{Eq. 1.1}$$

Après absorption, et en l'absence de rayonnement, on observe le phénomène d'émission spontanée (Figure 1.2 milieu), qui correspond à la désexcitation radiative (avec émission de lumière dans une direction aléatoire) de l'atome situé dans le niveau E_f vers le niveau E_i . En notant A_{fi} le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée, on obtient l'Eq. 1.3 qui régit la population du niveau excité. On peut alors en déduire l'Eq. 1.2, dans laquelle n_0 représente la population du niveau E_f au temps $t = 0$.

$$\frac{dn_f}{dt} = -A_{fi}n_f(t) \quad \text{Eq. 1.2}$$

$$n_f(t) = n_0 e^{-A_{fi}t} = n_0 e^{-t/\tau_{rad}} \quad \text{Eq. 1.3}$$

On note τ_{rad} le temps de vie radiatif au bout duquel la population du niveau excité E_f est divisée par un facteur e .

C'est la troisième interaction lumière-matière, à savoir l'émission stimulée qui va être fondamentale pour l'obtention de l'effet laser. Prédit pour la première fois en 1917 par A. Einstein [11], ce phénomène symétrique de l'absorption conduit, sous l'effet d'un photon d'énergie $\Delta E = h\nu = E_f - E_i$, à émettre un deuxième photon en tout point identique au premier (direction, sens, phase, énergie, polarisation) par désexcitation radiative d'un atome situé dans le niveau E_f (Figure 1.2 droite). L'Eq. 1.4 régit ce phénomène.

$$\frac{dn_f}{dt} = -B_{fi}n_f(t)\rho(\nu) \quad \text{Eq. 1.4}$$

avec B_{fi} le coefficient d'Einstein pour l'émission stimulée.

Un faisceau laser est usuellement défini comme un faisceau de lumière monochromatique, directionnel et cohérent spatialement et temporellement. Pour obtenir un tel phénomène, il est donc nécessaire de faire prévaloir le phénomène d'émission stimulée sur les deux autres. Il faut donc disposer d'un flux de photons incidents intense ainsi qu'un niveau E_f suffisamment peuplé.

En pratique, on se sert du phénomène d'émission spontanée pour amorcer l'émission stimulée en confinant les photons émis dans une cavité résonante. Dans sa forme la plus simple, elle est constituée de deux miroirs : le miroir d'entrée dispose d'un traitement de surface laissant passer entièrement les photons de la pompe (Hautement Transmissible, HT) et bloquant totalement ceux émis par le matériau laser (Hautement Réfléchissant, HR) ³ ; le miroir de sortie quant à lui dispose d'un traitement partiellement réfléchissant à la longueur d'onde laser et peut éventuellement présenter un traitement HR à la longueur d'onde de pompe.

notamment la conservation du spin ($\Delta S = 0$) et le changement de symétrie entre les deux orbitales mises en jeu ($\Delta l = \pm 1$). Si ces règles ne sont pas vérifiées, les transitions peuvent être néanmoins observées mais seront moins probables. On parle alors de transitions forcées.

³ Malgré la description très schématisée de la Figure 1.2, en pratique la longueur d'onde des photons de pompe et la longueur d'onde des photons émis par le matériau laser sont différentes. En effet, comme on le verra plus loin dans cette partie, la plupart des systèmes font intervenir différents niveaux, entraînant alors des phénomènes de désexcitation non radiatifs qui sont à l'origine de cet écart.

Ce faisant, on peut dans un premier temps réaliser l'inversion de population afin d'amener suffisamment d'atomes dans l'état excité, puis obtenir l'amplification des photons à la longueur d'onde laser. On voit alors que plus le temps de vie radiatif τ_{rad} sera long, et plus il sera aisé de réaliser l'inversion de population.

1.3.2 Comment réaliser l'émission laser à $1\mu m$?

Après avoir brièvement présenté les phénomènes à l'origine de l'effet laser en section 1.3.1, nous allons voir comment, en pratique, il est possible de réaliser un tel effet.

Dans le cas de notre étude, nous nous intéressons à une émission laser dans le domaine du proche infrarouge ($\lambda \approx 1\mu m$) qui a lieu au sein d'un matériau cristallin, que l'on nommera milieu amplificateur. Cela se fait grâce à un ion dopant, capable d'émettre dans ce domaine. Parmi les éléments du tableau périodique, certains ions lanthanides remplissent cette condition. Leurs propriétés optiques sont dues au remplissage partiel de leurs orbitales $4f$. Dans la mesure où ces dernières sont très contractées autour du noyau (voir Figure 1.3 et [12]), elles sont fortement écrantées par les orbitales $5s$ et $5p$, rendant en première approximation les ions lanthanides insensibles à leur environnement, c'est-à-dire que les transitions optiques de ces éléments sont indépendantes de la matrice dans laquelle ils se trouvent⁴.

En 1963, Dieke et Crosswhite [13] publie alors les niveaux énergétiques de tous les ions lanthanides (Figure 1.4).

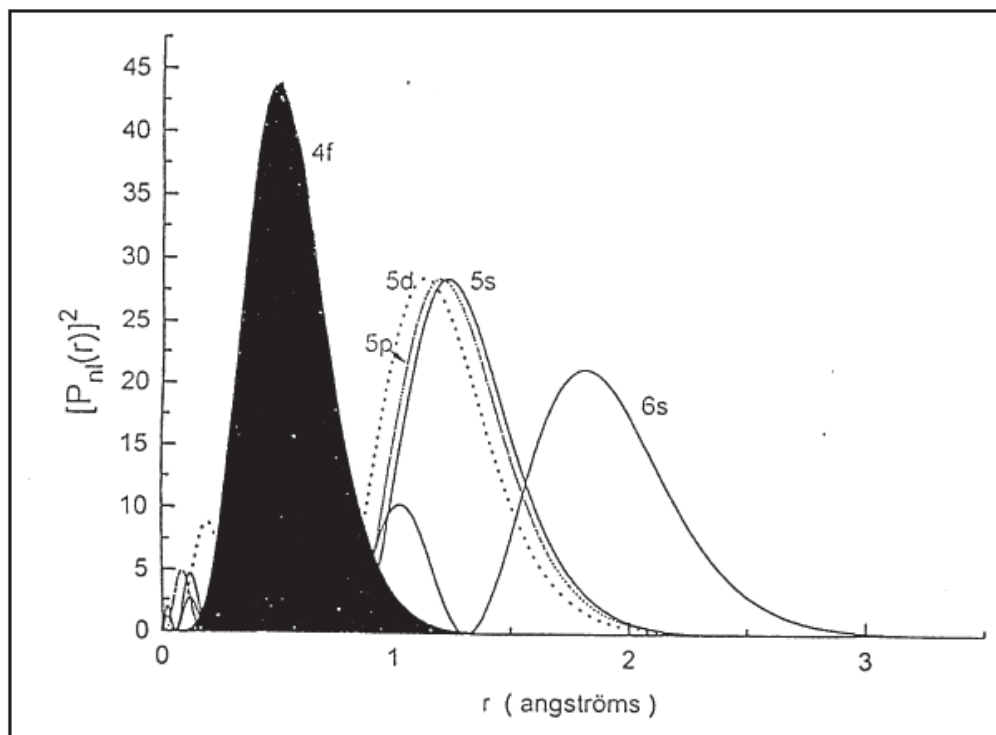


Figure 1.3 : Probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales $4f$, $5d$, $5s$, $5p$ et $6s$ [13].

⁴ Comme on l'a vu en section 1.3.1, les phénomènes d'absorption sont soumis à des règles de sélection. Dans le cas des ions lanthanides, tous les niveaux énergétiques des ions découlent en fait de la configuration $4f^n$, rendant ainsi les transitions électroniques a priori interdites de symétrie. Si elles sont observées c'est parce qu'il y a, dans les multiplets excités, une hybridation très légère de ces orbitales $4f$ avec les orbitales $5d$, brisant ainsi partiellement la symétrie.

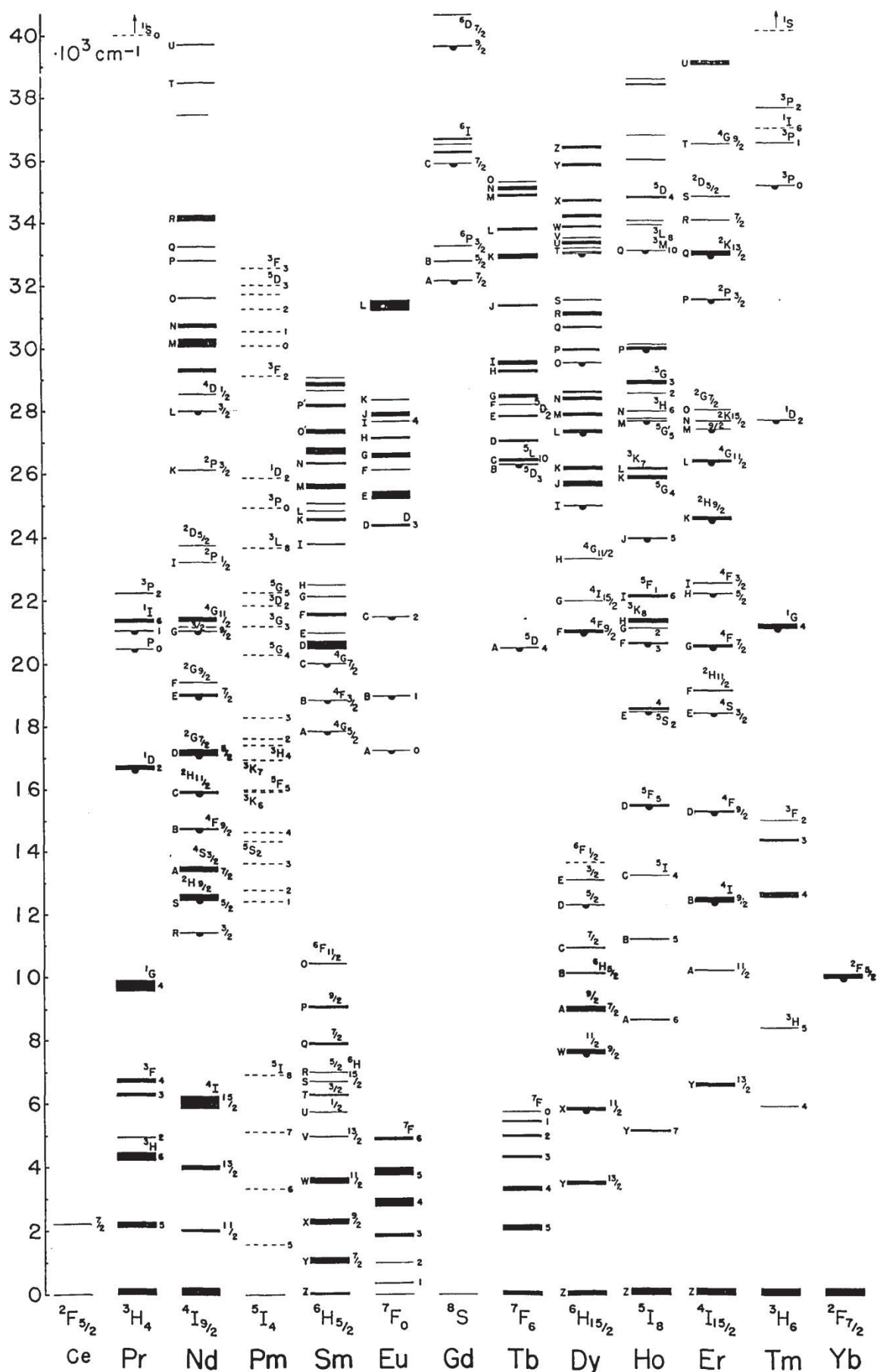


Figure 1.4 : Niveaux énergétiques des orbitales 4f des ions lanthanides.

Sur l'ensemble des ions lanthanides, seuls deux candidats permettent une émission laser intense vers $1\mu m$: l'ion néodyme (Nd^{3+} de configuration électronique $[Xe]4f^3$) et l'ion ytterbium (Yb^{3+} de configuration électronique $[Xe]4f^{13}$).

Historiquement c'est l'ion Nd^{3+} qui s'est imposé comme candidat optimal, dans la mesure où il était beaucoup plus facile de pomper les matériaux dopés par cet ion, soit par lampe flash, soit par diode laser vers $810nm$.

Outre le développement et la commercialisation à relativement bas coût de diodes laser à base de semi-conducteur $InGaAs$ qui émettent entre 900 et $980nm$ (et donc dans la zone où se trouve généralement le maximum d'absorption de l'ion Yb^{3+}), l'utilisation de l'ion ytterbium comme dopant dans des matrices laser a été très étudiée grâce à sa très simple structure électronique. En effet, il n'existe que deux multiplets⁵ : le multiplet $^2F_{7/2}$ pour le niveau fondamental (quatre niveaux d'énergie dégénérés deux fois en doublets de Kramers) et le multiplet $^2F_{5/2}$ pour le niveau excité (trois niveaux d'énergie dégénérés deux fois en doublets de Kramers), comme représenté en Figure 1.5.

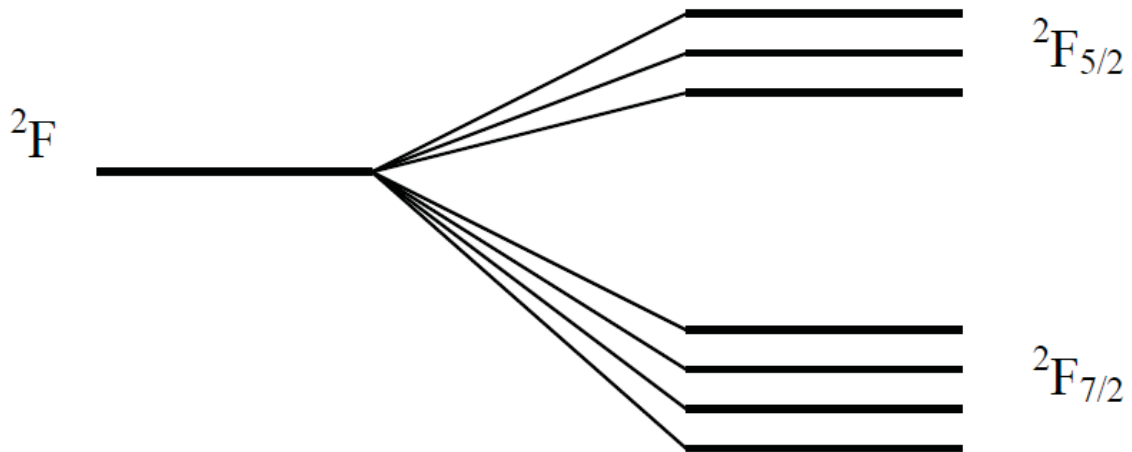


Figure 1.5 : Représentation schématique des niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+} .

Une conséquence directe de cette structure simple est le faible défaut quantique de cet ion comparé à l'ion Nd^{3+} (voir l'Eq. 1.5).

$$\eta = 1 - \frac{\lambda_{pompe}}{\lambda_{laser}} \quad \text{Eq. 1.5}$$

Le défaut quantique est directement relié aux processus non radiatifs qui engendrent un échauffement au sein du milieu amplificateur. Si la chaleur induite n'est pas bien évacuée, cela peut entraîner dans un premier temps des pertes de rendement (dus à des effets thermiques qui déforment géométriquement les faisceaux de pompe et laser par effet de lentille thermique) puis dans un second temps des dommages (fissures, fractures) irréversibles au sein du matériau. Même si ce problème est critique surtout pour les applications lasers à haute puissance (aussi bien en régime impulsif qu'en régime continu), il est néanmoins préférable de l'éviter. Ainsi, le milieu amplificateur devra posséder une bonne conductivité thermique (entre 5 et $10W.m^{-1}.K^{-1}$ au mieux).

⁵ Les différents termes de l'Hamiltonien sont responsables de la levée de dégénérescence des 14 microétats de l'ion Yb^{3+} . Ces termes sont : la répulsion électronique, le couplage spin-orbite et le champ cristallin (souvent assez faible).

Toujours de par sa structure électronique simple, l'ion Yb^{3+} présente l'avantage de ne pas pouvoir absorber un rayonnement dans le visible et plus particulièrement dans la gamme du vert. Bien que cela ne soit pas du tout critique pour une simple application laser dans l'infrarouge, dans le cadre de l'auto-doublage de fréquence c'est un point très avantageux ! En effet, si la matrice absorbe le rayonnement qu'elle génère dans le vert par doublage de fréquence, il faudra trouver un optimum pour la longueur de l'échantillon : suffisamment long pour avoir une efficacité de conversion correcte, mais suffisamment court pour limiter la réabsorption.

La structure électronique de l'ion luminescent impacte aussi le fonctionnement laser : laser quatre niveaux pour l'ion Nd^{3+} (transition du niveau $^4F_{3/2}$ vers le niveau $^4I_{11/2}$) et trois niveaux (ou plutôt quasi-trois niveaux entre les multiplets $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$) pour l'ion Yb^{3+} . Ces deux types de laser sont définis par le nombre de niveaux électroniques mis en jeux lors du fonctionnement laser, et sont représentés en Figure 1.6. A priori, le cas d'un laser 4 niveaux est plus favorable pour réaliser l'inversion de population dans la mesure où le niveau final de l'émission laser (niveau 4 dans la Figure 1.6 gauche) est assez éloigné en énergie du niveau fondamental (niveau 1 dans la Figure 1.6 gauche), donc suffisamment vide à température ambiante en se basant sur la statistique de population de Boltzmann. Cependant, il existe plus de relaxations non radiatives (multiphonons) engendrant ainsi un plus grand échauffement du milieu amplificateur.

Dans le cas de l'ion Yb^{3+} , on parle de système quasi-trois niveaux car on a une situation intermédiaire à celles présentées en Figure 1.6. En effet, à la différence d'un système à quatre niveaux, dans le cas de l'ion Yb^{3+} , les niveaux 1 et 4 sont des sous-niveaux Stark du multiplet $^2F_{7/2}$, tout comme les niveaux 2 et 3 sont des sous-niveaux Stark du multiplet $^2F_{5/2}$. Selon le degré de peuplement du niveau $^2F_{7/2}$, on aura soit un caractère 3 niveaux, soit un caractère 4 niveaux. L'occupation des sous-niveaux Stark du multiplet fondamental $^2F_{7/2}$ dépend à la fois de la température, et de l'éclatement par le champ cristallin.

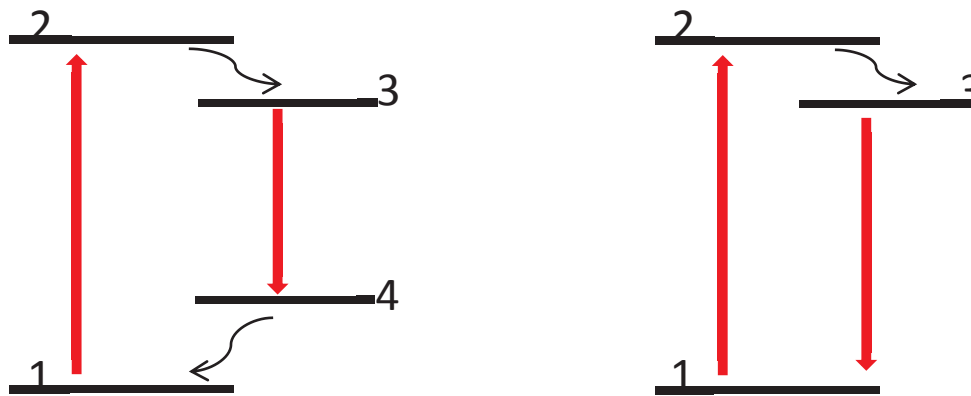


Figure 1.6 : Représentations schématiques d'un système laser à quatre niveaux (gauche) et à trois niveaux (droite). Les flèches rouges représentent des transitions radiatives et les flèches ondulées noires des transitions non radiatives.

Un autre point qui penche en faveur de l'ion Yb^{3+} est la plus grande valeur de τ_{rad} (défini à l'Eq. 1.2), qui permet donc de réaliser plus facilement l'inversion de population. Il est par exemple de 1,17ms pour le $BaCaBO_3F:Yb$ contre 0,21ms pour le niveau $^4F_{3/2}$ du $BaCaBO_3F:Nd$ [14,15].

Le point fort des ions Nd^{3+} est leur section efficace d'émission, qui est en générale plus élevée que pour les ions Yb^{3+} dans la même matrice (7 fois plus dans le cas du *BCBF* [14, 15]). C'est une des raisons pour lesquelles les ions néodyme ont été plus souvent choisis comme dopants pour des applications d'auto-doublage de fréquence. Il faut cependant mentionner que le taux de dopage pour les ions Nd^{3+} reste assez faible du fait de phénomènes de relaxation croisée entre les différents ions.

En revanche, du fait de son fort couplage électron-phonon, l'ion Yb^{3+} présentera des bandes larges en absorption et en émission. Même si cela est favorable pour un pompage optique par diode laser (qui présente un large spectre d'émission), cela est plus problématique du point de vue de l'émission laser, dans la mesure où il sera difficile de privilégier une longueur d'onde par rapport à une autre : la matrice laser possède alors une plus grande accordabilité (on peut noter par exemple une largeur de bande d'émission d'environ $2 - 3nm$ pour le $GdAl_3(BO_3)_4:Nd$ alors qu'elle est d'environ $15nm$ pour le matériau dopé Yb [16, 17]). Dans le cas d'une application d'auto-doublage de fréquence, on recherche une matrice possédant une accordabilité la plus faible possible. En effet, quand la matrice est taillée dans une direction permettant le doublage d'une fréquence bien particulière, si la fréquence fondamentale émise par cette même matrice change au cours de l'expérience, il n'y aura plus de génération de lumière à la fréquence double, et donc une chute de rendement.

Au vu des arguments présentés ci-dessus, et compte tenu du faible nombre de bons candidats recensés par la littérature parmi les cristaux optiques non linéaires, nous avons choisi d'utiliser l'ion ytterbium afin de réaliser l'émission laser dans le proche infra-rouge.

1.3.3 Paramètres pertinents pour le choix du milieu amplificateur.

Pour réaliser l'émission laser, il faut naturellement qu'un ion luminescent soit présent dans une matrice cristalline. Le premier critère concerne donc l'incorporation de cet ion, qui doit être aisée. On pense alors naturellement aux critères énoncés par Goldschmidt [18], et qui concerne principalement la taille et la charge de l'ion luminescent par rapport aux sites cristallographique dans lesquels il peut s'insérer. Dans le meilleur des cas, l'ion ytterbium devra se substituer à un autre ion trivalent et de rayon ionique très proche. On pourra alors espérer avoir une solution solide quasi-totale dans la matrice. Cependant, le cas idéal se présente rarement, et en pratique on admet une tolérance sur le rayon ionique de l'ordre de $10 - 15\%$. Pour aider à la substitution d'ions de charges différentes de l'ion dans la matrice, on peut aussi jouer sur le phénomène de compensation de charge, soit en ajoutant un co-dopant, soit en créant des lacunes au sein de la matrice.

De plus, si un seul site cristallographique convient pour l'insertion des ions Yb^{3+} , alors les raies d'émission de l'ion dans la matrice seront plus fines, et on pourra espérer réduire l'accordabilité laser.

L'autre paramètre laser important à considérer est ce qu'on note généralement β_{min} et qui correspond en fait à la fraction minimale de population à transférer du sous-niveau Stark fondamental vers le sous-niveau Stark excité pour réaliser l'inversion de population. En définissant le coefficient β par l'Eq. 1.6, on peut conclure à l'Eq. 1.7 dans le cas de l'ion Yb^{3+} [19] :

$$\beta = \frac{N_e}{N_e + N_f} \quad \text{Eq. 1.6}$$

$$\beta_{min} = \frac{1}{1 + \frac{Z_f}{Z_e} \exp\left[\frac{E_{12} - (E_3 - E_1)}{kT}\right]} \quad \text{Eq. 1.7}$$

avec N_e (respectivement N_f) la population totale du multiplet excité (respectivement fondamental), Z_e (respectivement Z_f) la fonction de partition du multiplet excité (respectivement fondamental), E_3 (respectivement E_1) l'énergie du sous-niveau Stark du multiplet excité (respectivement fondamental) intervenant dans l'effet laser, et E_{12} l'énergie nécessaire au pompage du matériau. On remarque alors que plus la différence d'énergie $E_{12} - (E_3 - E_1)$ est importante, et plus il sera favorable de procéder à l'inversion de population (β_{min} petit).

Les autres paramètres pertinents à considérer dérivent du coefficient β , du temps de vie radiatif τ_{rad} introduit dans l'Eq. 1.2, et des sections efficaces d'absorption et d'émission notées respectivement σ_{abs} et σ_{em} ⁶. Il s'agit de l'intensité de saturation de pompage I_{sat} , de l'intensité de seuil laser I_{min} , et de la section efficace de gain σ_g . Ces paramètres sont définis dans [20] par :

$$I_{sat} = \frac{h\nu_p}{\sigma_{abs}(\lambda_p)\tau_{rad}} \quad \text{Eq. 1.8}$$

$$I_{min} = \beta_{min} I_{sat} \quad \text{Eq. 1.9}$$

$$\sigma_g(\lambda) = \beta\sigma_{em}(\lambda) - (1 - \beta)\sigma_{abs}(\lambda) \quad \text{Eq. 1.10}$$

$$\beta_{min} = \frac{\sigma_{abs}(\lambda_{laser})}{\sigma_{abs}(\lambda_{laser}) + \sigma_{em}(\lambda_{laser})} \quad \text{Eq. 1.11}$$

I_{sat} décrit l'intensité à partir de laquelle le matériau devient transparent à la longueur d'onde de pompe (λ_p correspondant à une énergie $h\nu_p$). On remarque alors que plus le temps de vie du niveau excité est grand, et plus cette intensité de saturation sera faible. Il en découlera alors une faible valeur de I_{min} , c'est-à-dire qu'il sera plus facile d'obtenir l'effet laser au sein du matériau. Un autre moyen d'obtenir l'effet laser est de s'assurer que le faisceau laser ne soit pas réabsorbé par le milieu amplificateur. Pour cela, il faut que la section efficace de gain à la longueur d'onde laser soit positive, ce qui nous permet de passer de l'Eq. 1.10 à l'Eq. 1.11.

Afin de comparer les différentes matrices, on pourra donc s'aider des paramètres présentés ci-dessus. Cependant, il n'est pas possible en pratique d'optimiser tous les paramètres au sein d'une même matrice. Il faudra donc faire des compromis en fonction de l'application visée, et chercher la « meilleure matrice ».

1.4 Optique non linéaire et doublage de fréquence.

1.4.1 Introduction à l'optique non linéaire.

Lorsque la lumière interagit avec la matière, cela se traduit par le phénomène de polarisation, c'est-à-dire la création de dipôles électriques oscillants (les électrons oscillant autour de leur position d'équilibre). Lorsque le champ électromagnétique de l'onde incidente $\vec{E}(\omega)$ à la pulsation ω est de faible amplitude, la polarisation induite \vec{P} varie linéairement avec le champ \vec{E} selon l'Eq. 1.12.

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \vec{E}(\omega) \quad \text{Eq. 1.12}$$

⁶ Afin de rendre ce premier chapitre introductif clair et concis, ces deux grandeurs sont définies dans l'Annexe 1 page 259.

où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide et $\chi^{(1)}(\omega)$ est le premier ordre de la susceptibilité électrique complexe du milieu à la pulsation ω . $\chi^{(1)}(\omega)$ est un tenseur de rang 2, i.e une matrice 3x3, tandis que $\vec{P}(\omega)$ et $\vec{E}(\omega)$ sont des tenseurs de rang 1, i.e. des matrices 3x1.

Cependant, dans le cas d'un champ électromagnétique intense, le mouvement oscillant des électrons soumis à ce champ devient de l'ordre de grandeur de l'angström. Dans ce cas, la susceptibilité électrique du milieu peut s'écrire comme une série de Taylor en puissance du champ électrique, de sorte que la polarisation totale s'écrit [21] :

$$\begin{aligned}\vec{P}(\omega) &= \vec{P}^1(\omega) + \vec{P}^2(\omega) + \vec{P}^3(\omega) + \dots \\ &= [\varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \cdot \vec{E}(\omega)] + [\varepsilon_0 \chi^{(2)}(\omega = \omega_1 \pm \omega_2) : \{\vec{E}(\omega_1) \otimes \vec{E}(\omega_2)\}] \\ &\quad + [\varepsilon_0 \chi^{(3)}(\omega = \omega_3 \pm \omega_4 \pm \omega_5) \therefore \{\vec{E}(\omega_3) \otimes \vec{E}(\omega_4) \otimes \vec{E}(\omega_5)\}] + \dots\end{aligned}\quad \text{Eq. 1.13}$$

avec \cdot , $:$ et \therefore la notation pour les produits contractés d'ordre 1, 2 et 3 et \otimes la notation pour le produit tensoriel.

Dans ce cas, $\chi^{(n)}$ est un tenseur d'ordre $n + 1$ et on a $\chi^{(n)} \gg \chi^{(n+1)}$. On voit ainsi que les champs rayonnés aux ordres multiples sont de faibles intensités, et en pratique on pourra souvent négliger les termes d'ordre 4 et plus.

On note $\varepsilon_r(\omega) = 1 + \chi^{(1)}(\omega)$ la permittivité diélectrique relative du milieu, grandeur complexe qui est reliée à l'indice complexe $\hat{n}(\omega) = n(\omega) + jn'(\omega)$ du matériau via l'Eq. 1.14 et l'Eq. 1.15 ci-dessous [22], dans l'hypothèse où $n \gg n'$.

$$[n(\omega)]^2 = \varepsilon_0 \text{Re}[\varepsilon_r] \quad \text{Eq. 1.14}$$

$$2n(\omega)n'(\omega) = \varepsilon_0 \text{Im}[\varepsilon_r] \quad \text{Eq. 1.15}$$

Le terme $\chi^{(2)}$ représente la susceptibilité non linéaire d'ordre 2, et c'est en pratique ce terme qui sera responsable des phénomènes non linéaires dits quadratiques qui nous intéressent. Ces phénomènes seront décrits en section 1.4.2, mais on peut d'ores et déjà les mentionner : il s'agit de la génération de seconde harmonique (GSH ou SHG en anglais pour *Second Harmonic Generation*), cas particulier de la génération de somme de fréquence (GSF ou SFG en anglais pour *Sum Frequency Generation*), ou encore de la génération de différence de fréquence (GDF ou DFG en anglais pour *Difference Frequency Generation*) sur laquelle repose le principe de fonctionnement des OPOs (*Oscillateurs Paramétriques Optiques*).

Le terme $\chi^{(3)}$ représente la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 et est responsable notamment de l'effet Kerr qui correspond en fait à une biréfringence induite dans le matériau par le champ électrique. Cette biréfringence est particulière dans la mesure où elle est proportionnelle au carré de l'intensité du champ électrique.

1.4.2 Effets non linéaires d'ordre 2.

On a vu que, dans le cas de champs électriques intenses, des effets non linéaires pouvaient avoir lieu. Cependant, ils ne sont pas tous observables, et dépendent notamment de la structure cristallographique de la matrice hôte.

En effet, d'après les prédictions de Kleinman en 1962 [23], lorsqu'un matériau est centrosymétrique, c'est-à-dire si son groupe ponctuel contient un centre d'inversion, alors son tenseur $\chi^{(2)}$ est nul. Ainsi, si l'on s'intéresse aux effets non linéaires du second ordre, il faudra nécessairement considérer des matériaux non-centrosymétriques. Le Tableau 1.1 regroupe l'ensemble des classes cristallines⁷ parmi lesquelles il faudra choisir les matériaux non linéaires.

Système cristallin	Axes	Angles	Classes cristallines
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	2, m
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	222, $mm2$,
Quadratique	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4, $\bar{4}$, $4mm$, 422 , $\bar{4}m2$
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	3, 32 , $3m$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	6, $\bar{6}$, $6mm$, 622 , $\bar{6}m2$

Tableau 1.1 : Les classes cristallines d'intérêt pour les effets non linéaires du second ordre.

1.4.2.1 Définitions et classifications des milieux anisotropes.

On s'intéresse dorénavant à des matériaux qui ne sont pas isotropes du point de vue des propriétés optiques. Ces matériaux peuvent être inclus dans deux grandes catégories : les matériaux uniaxes et les matériaux biaxes [24]. Avant de détailler ces deux familles, il est préférable de préciser un peu le formalisme que nous utiliserons tout au long de ce manuscrit. À la place du repère cristallographique (formé par les vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ et les angles α, β, γ), nous nous rapporterons toujours au repère diélectrique (ou cristallographique), constitué d'une base orthonormée des vecteurs \vec{X}, \vec{Y} et \vec{Z} qui sont des vecteurs propres des tenseurs $\chi^{(n)}$. Dans ce repère, une direction de propagation \vec{u} sera caractérisée en coordonnées sphériques par les angles θ et φ , comme le montre la Figure 1.7. En fonction du système cristallin, un ou plusieurs axes du repère cristallographique peuvent être confondus avec ceux du repère diélectrique.

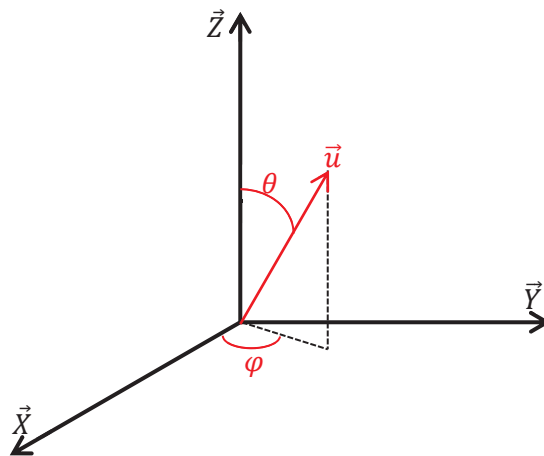


Figure 1.7 : Définition du repère diélectrique et des angles associés à une direction de propagation \vec{s} quelconque.

⁷ On remarquera qu'il existe néanmoins des classes cristallines à la fois cubiques et non centrosymétriques qui ont été retirées du Tableau 1.1. En effet, dans un matériau cubique, les trois directions de l'espace sont équivalentes, et il n'existe donc qu'un seul indice de réfraction (on parle alors d'isotropie optique). Cela n'est pas compatible avec la notion d'accord de phase par biréfringence qui sera introduite en section 1.4.2.3.

Afin de mieux définir les classes de matériaux uniaxe et biaxe, il peut être utile d'introduire la notion de « surface des indices ». Dans une direction $\vec{u}(\theta, \varphi)$, l'équation de Fresnel (Eq. 1.16) admet deux solutions réelles notée $n^+(\theta, \varphi)$ et $n^-(\theta, \varphi)$ dont la distribution angulaire forme ce qu'on appelle la « surface des indices ». Cette distribution angulaire forme deux nappes dont la topologie est propre à chaque classe optique (uniaxe et biaxe). Une description détaillée du formalisme et des solutions à cette équation peuvent être trouvées dans les références [25, 26].

$$\frac{u_X^2(\theta, \varphi)}{n^{-2}(\theta, \varphi) - n_X^{-2}} + \frac{u_Y^2(\theta, \varphi)}{n^{-2}(\theta, \varphi) - n_Y^{-2}} + \frac{u_Z^2(\theta, \varphi)}{n^{-2}(\theta, \varphi) - n_Z^{-2}} = 0 \quad \text{Eq. 1.16}$$

Les cristaux uniaxes regroupent l'ensemble des cristaux hexagonaux, trigonaux et quadratiques. Ils sont caractérisés par deux indices de réfraction principaux tels que $n_X = n_Y = n_o$ et $n_Z = n_e$, avec n_o l'indice ordinaire et n_e l'indice extraordinaire. On peut ainsi définir deux ondes :

- l'onde ordinaire est polarisée perpendiculairement au plan principal qui contient à la fois l'axe optique Z (confondu avec l'axe cristallographique portant l'élément de symétrie d'ordre le plus élevé) et le vecteur de propagation de l'onde qui traverse le milieu étudié. On lui associe l'indice noté n_o qui est indépendant des angles θ et φ .
- l'onde extraordinaire est polarisée dans le plan principal perpendiculairement à l'onde ordinaire. On lui associe l'indice noté $n_e(\theta)$ dont la valeur varie en fonction de l'angle θ .

On peut dissocier les cristaux uniaxes en deux sous-familles : les cristaux uniaxes positifs si $n_e > n_o$ et les cristaux uniaxes négatifs si $n_e < n_o$. La représentation tridimensionnelle de la surface des indices reportée sur la Figure 1.8 (valable pour une pulsation ω_0 fixée) montre une nappe sphérique de rayon n_o , et une nappe ellipsoïdale de révolution autour de l'axe Z dont le contact tangentiel se fait uniquement selon l'axe Z , d'où l'appellation « uniaxe » pour ce genre de cristaux.

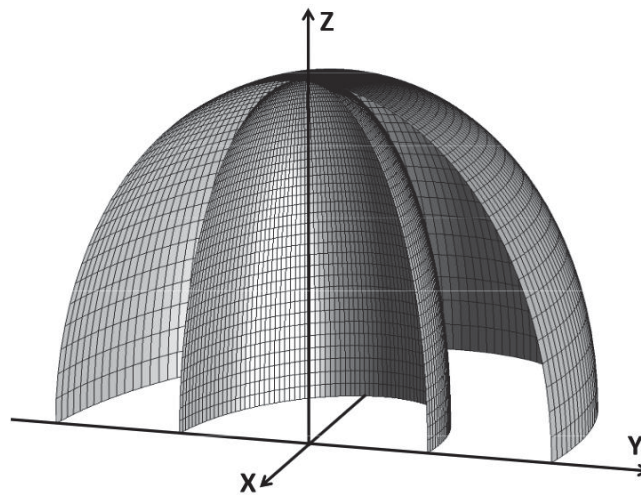


Figure 1.8 : Représentation tridimensionnelle de la surface des indices dans un quart d'espace pour un milieu uniaxe négatif à une pulsation ω_0 fixée [26].

Les cristaux biaxes regroupent l'ensemble des cristaux orthorhombiques, monocliniques et tricliniques. Ils sont caractérisés par trois indices de réfraction n_X , n_Y et n_Z tels que $n_X < n_Y < n_Z$. En se plaçant dans le plan (X, Z) , il existe quatre directions particulières pour lesquelles l'équation de Fresnel réelle (Eq. 1.16) admet une solution double, définissant ainsi deux axes optiques et conférant le nom de « biaxe » à ces

familles de cristaux (Figure 1.9). Sur la Figure 1.10, on peut visualiser l'axe optique comme étant le point de contact tangentiel entre les nappes circulaire et ellipsoïdale.

C'est l'angle V_Z , défini comme le plus petit angle entre l'axe Z et un des axes optiques, qui permet, à l'instar des matériaux uniaxes, de définir deux sous-familles : les biaxes positifs dans le cas où $V_Z < \frac{\pi}{4}$, et les biaxes négatifs dans le cas où $V_Z > \frac{\pi}{4}$. V_Z est lié aux indices de réfractions par l'Eq. 1.17 :

$$V_Z = \arcsin \left(\sqrt{\frac{n_x^{-2} - n_y^{-2}}{n_x^{-2} - n_z^{-2}}} \right) \quad \text{Eq. 1.17}$$

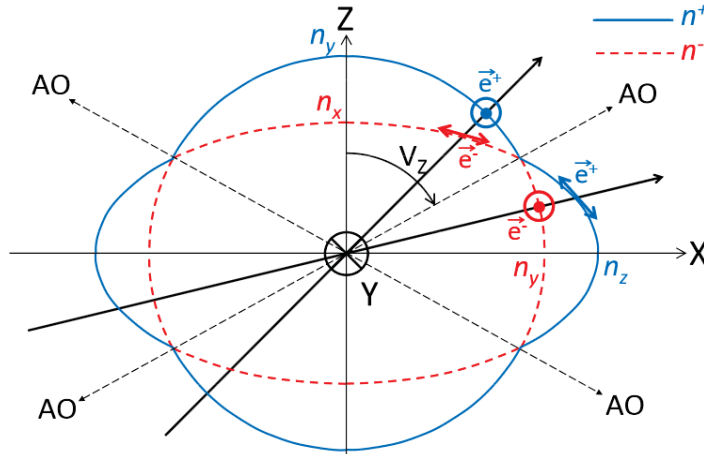


Figure 1.9 : Section dans le plan (X, Z) de la surface des indices d'un milieu biaxe. \odot et \leftrightarrow dénotent les directions des modes propres de polarisation \vec{e}^+ et \vec{e}^- relatifs aux différentes portions de nappes [26].

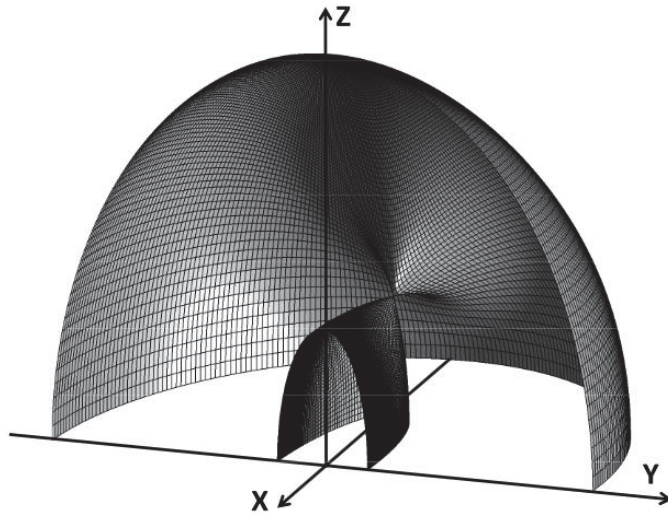


Figure 1.10 : Représentation tridimensionnelle de la surface des indices dans un quart d'espace du repère diélectrique pour un milieu biaxe négatif à une pulsation ω_0 fixée [26].

1.4.2.2 Interactions à trois ondes dans un milieu anisotrope.

Nous avons vu en section 1.4.1 que c'est le terme $\chi^{(2)}$ qui sera responsable de tous les effets non linéaires du second ordre. Pour mieux comprendre l'origine de ces phénomènes⁸, considérons l'interaction

⁸ Le raisonnement effectué dans ce paragraphe ne prend pas en compte le caractère tensoriel du terme $\chi^{(2)}$. Il s'agit donc plus d'une démonstration « avec les mains » que d'un calcul rigoureux.

de deux ondes électromagnétiques incidentes aux fréquences ω_1 et ω_2 dans un milieu anisotrope (voir Eq. 1.18). En reprenant l'Eq. 1.13, et en ne s'intéressant qu'aux termes du second ordre, on obtient les Eq. 1.19 :

$$\begin{aligned}\vec{E}(\omega_1, \omega_2, t) &= \vec{E}(\omega_1, t) + \vec{E}(\omega_2, t) \\ &= \vec{E}(\omega_1)e^{-i\omega_1 t} + \vec{E}^*(\omega_1)e^{i\omega_1 t} + \vec{E}(\omega_2)e^{-i\omega_2 t} + \vec{E}^*(\omega_2)e^{i\omega_2 t}\end{aligned}\quad \text{Eq. 1.18}$$

$$\begin{aligned}P^{(2)}(\omega_1, \omega_2, t) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} [\vec{E}^2(\omega_1, t) + \vec{E}^2(\omega_2, t) + 2\vec{E}(\omega_1, t)\vec{E}(\omega_2, t)] \\ &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} [\vec{E}^2(\omega_1)e^{-2i\omega_1 t} + \vec{E}^{*2}(\omega_1)e^{2i\omega_1 t} + 2\vec{E}(\omega_1)\vec{E}^*(\omega_1)] \\ &\quad + \varepsilon_0 \chi^{(2)} [\vec{E}^2(\omega_2)e^{-2i\omega_2 t} + \vec{E}^{*2}(\omega_2)e^{2i\omega_2 t} + 2\vec{E}(\omega_2)\vec{E}^*(\omega_2)] \\ &\quad + 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} [\vec{E}(\omega_1)\vec{E}(\omega_2)e^{-i(\omega_1+\omega_2)t} + \vec{E}^*(\omega_1)\vec{E}^*(\omega_2)e^{i(\omega_1+\omega_2)t} \\ &\quad + \{\vec{E}(\omega_1)\vec{E}^*(\omega_2) - \vec{E}^*(\omega_1)\vec{E}(\omega_2)\}e^{-i(\omega_1-\omega_2)t}] \end{aligned}\quad \text{Eq. 1.19}$$

On peut alors regrouper les différents termes de l'Eq. 1.19 ; de sorte à faire apparaître les différents phénomènes mis en jeu. Cela nous conduit à l'Eq. 1.20.

$$\begin{aligned}P^{(2)}(\omega_1, \omega_2, t) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} [\vec{E}^2(\omega_1)e^{-2i\omega_1 t} + \vec{E}^{*2}(\omega_1)e^{2i\omega_1 t} + \vec{E}^2(\omega_2)e^{-2i\omega_2 t} + \vec{E}^{*2}(\omega_2)e^{2i\omega_2 t}] \\ &\quad + 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} [\vec{E}(\omega_1)\vec{E}(\omega_2)e^{-i(\omega_1+\omega_2)t} + \vec{E}^*(\omega_1)\vec{E}^*(\omega_2)e^{i(\omega_1+\omega_2)t}] \\ &\quad + 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} [\vec{E}(\omega_1)\vec{E}^*(\omega_2) - \vec{E}^*(\omega_1)\vec{E}(\omega_2)]e^{-i(\omega_1-\omega_2)t} \\ &\quad + \varepsilon_0 \chi^{(2)} [2\vec{E}(\omega_1)\vec{E}^*(\omega_1) + 2\vec{E}(\omega_2)\vec{E}^*(\omega_2)] \end{aligned}\quad \text{Eq. 1.20}$$

Le premier terme correspond au phénomène de GSH. Dans ce processus, deux photons à ω_1 (respectivement ω_2) vont se combiner pour créer un photon de fréquence double $2\omega_1$ (respectivement $2\omega_2$). C'est en fait un cas particulier de la GSF représenté par le deuxième terme de l'Eq. 1.20. On représente ce processus d'interaction à trois ondes à la fois du point de vue du matériau et d'un point de vue énergétique sur la Figure 1.11.

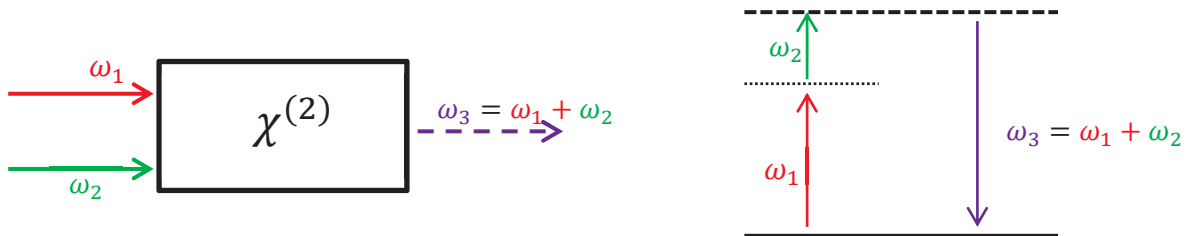


Figure 1.11 : Représentations schématiques du phénomène de somme de fréquence au sein du milieu non linéaire (gauche), et d'un point de vue énergétique (droite).

Le troisième terme de l'Eq. 1.20 représente le phénomène GDF, qui peut se traiter de façon analogue au phénomène de GSF.

Le quatrième et dernier terme représente quant à lui la rectification optique introduite en 1962 [27], c'est-à-dire la création d'un champ électromagnétique quasi-constant à partir d'un champ alternatif électromagnétique. Parmi les applications de cet effet, on peut citer la génération d'onde terahertz [28].

Les sept combinaisons mentionnées ci-dessus n'ont aucune chance de se produire en simultané ! En effet, pour qu'un de ces phénomènes se produise, il faut veiller à ce que deux règles soient vérifiées. La première concerne la conservation d'énergie, et la seconde la conservation de la quantité de mouvement. C'est en pratique cette dernière qui sera critique et qui permettra ou pas au processus du second d'ordre de se propager au sein du milieu non linéaire.

1.4.2.3 Accord de phase.

Quelle que soit la nature du milieu biréfringent (uniaxe ou biaxe) ou le type de processus non linéaire du second ordre mis en jeu (GSH, GSF, GDF), on peut définir deux types d'accord de phase :

- l'accord de phase de type I correspond au cas où les deux ondes incidentes ont la même polarisation, et l'onde générée est polarisée dans la direction perpendiculaire.
- l'accord de phase de type II se caractérise lui par une direction de polarisation orthogonale entre les deux ondes incidentes, alors que l'onde générée sera polarisée dans une direction perpendiculaire à l'une des ondes incidentes.

Les différents cas de figure ont été traités en [29] et sont reportés dans l'Annexe 2 (page 263). On s'intéressera dorénavant uniquement au cas de la GSH de type I (tout en gardant à l'esprit que le raisonnement établi par la suite est transposable aux autres processus). La conservation de la quantité de mouvement doit vérifier la relation :

$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = 2\vec{p}_1 = \vec{p}_3 \text{ soit } 2\hbar\vec{k}_1 = \hbar\vec{k}_3 \quad \text{Eq. 1.21}$$

Pour satisfaire cette relation, on peut envisager des vecteurs d'onde non colinéaires [30,31], ou colinéaires. Le dernier cas est plus intéressant car il permet d'avoir une interaction des ondes sur une plus grande distance, et donc espérer une meilleure efficacité du processus non linéaire. On peut alors réécrire l'équation précédente de sorte à faire intervenir l'indice de réfraction du matériau.

$$2n_{\omega_1}\omega_1 = n_{\omega_3}\omega_3 = 2n_{2\omega_1}\omega_1 \text{ soit } n_{\omega_1} = n_{2\omega_1} \quad \text{Eq. 1.22}$$

Dans le cas d'un matériau isotrope, cette relation ne pourra jamais être vérifiée. En effet, l'indice de réfraction d'un matériau a tendance à croître de façon monotone avec la fréquence⁹, comme représenté schématiquement en Figure 1.12, et donc $n_{\omega_1} < n_{2\omega_1}$. C'est pour cela que nous n'avons pas considéré les classes cristallines cubiques dans le Tableau 1.1 en page 34.

⁹ Cela est vrai uniquement dans les domaines où le matériau n'absorbe pas.

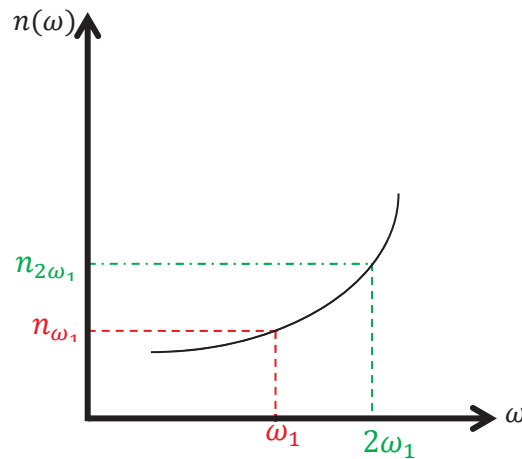


Figure 1.12 : Représentation schématique de l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la pulsation.

En revanche, dans le cas d'un matériau anisotrope et donc biréfringent, les indices de réfraction dépendent de la direction de propagation et de la polarisation de la lumière. La relation de l'Eq.1.18 peut être vérifiée à condition de trouver la direction de propagation adéquate qui déterminera l'orientation de l'échantillon. L'orientation de l'échantillon pourra alors se faire au choix par une méthode dite « optique », en observant les figures d'interférences en lumière blanche à l'aide d'un conoscope de Des Cloizeaux (Figure 1.13), ou par diffraction des rayons X (méthode de Laue, Figure 1.14). Souvent les deux techniques sont couplées, la première permettant des orientations relativement simples et la seconde pouvant s'appliquer à n'importe quelle direction.

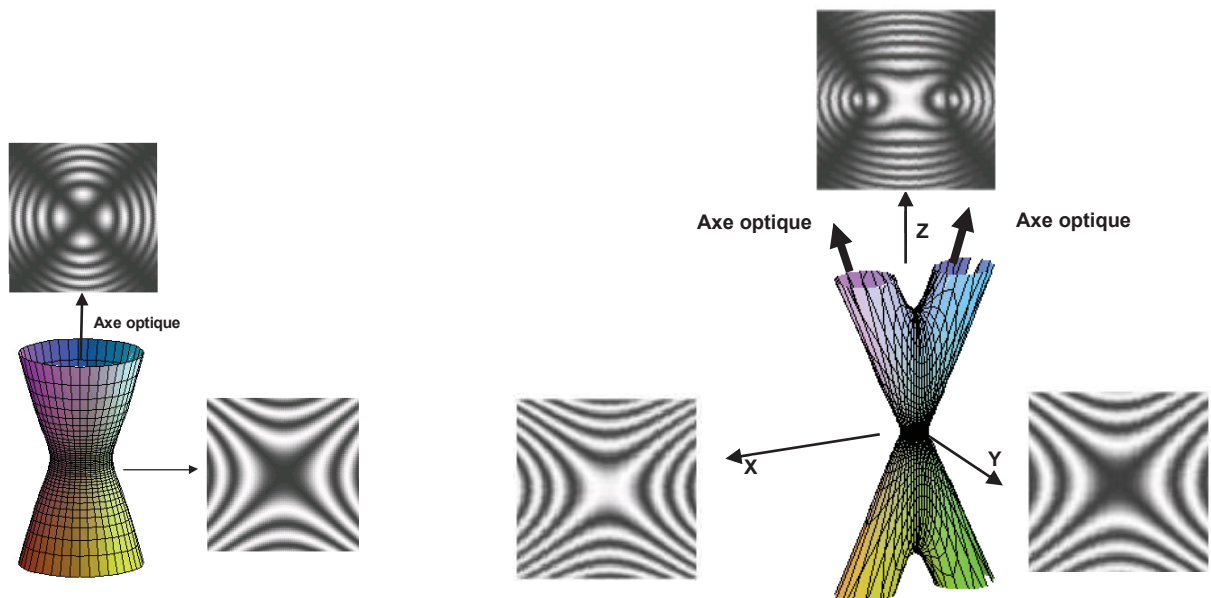


Figure 1.13 : Surface d'égale différence de phase et figures d'interférence observées au conoscope Des Cloizeaux pour un milieu uniaxe (gauche) et biaxe positif (droite)

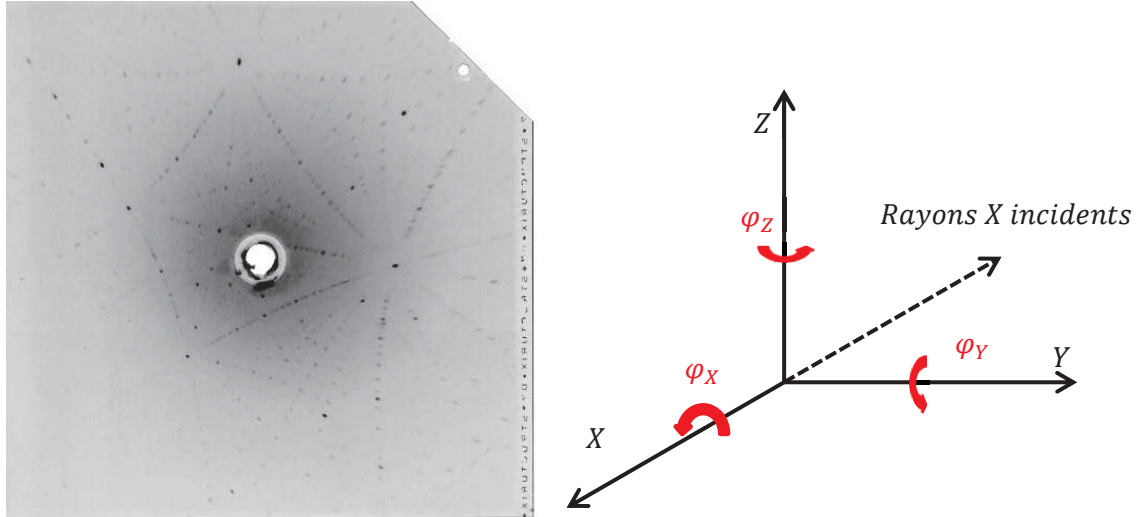


Figure 1.14 : Cliché Laue (gauche) d'un cristal de LGSB : Yb(7%) désorienté par rapport à l'axe cristallographique \vec{c} d'un angle de $\varphi_Y = 8,6^\circ$ et de $\varphi_Z = -20,65^\circ$. À droite, le repère associé à l'expérience de diffraction.

1.4.3 Paramètres pertinents pour le choix du milieu non linéaire.

Les deux premiers paramètres à considérer, avant de s'intéresser de plus près à un matériau pour l'optique non linéaire quadratique, sont le groupe d'espace et le domaine de transparence. Si le matériau est centrosymétrique, autant passer sa route. De même si le matériau n'est pas transparent dans le domaine visé (dans notre cas le proche infra-rouge et le vert).

Un autre paramètre clé qui va directement influencer sur l'intensité des processus non linéaires est le tenseur de susceptibilité. Dans les cas des processus du second ordre, ce dernier est souvent remplacé par ce qu'on appelle le coefficient non linéaire, qui est défini comme :

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \quad \text{Eq. 1.23}$$

avec $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2)$ l'élément de matrice dont la polarisation de l'onde à la pulsation ω_3 (respectivement ω_1, ω_2) est selon i (respectivement j, k) par convention.

Plutôt que d'utiliser des tenseurs de rang 3, on peut se rapporter à une matrice à 18 éléments (et non plus 27) en utilisant une notation contractée $d_{ijk} = d_{il}$ (voir Tableau 1.2 pour le changement de notation) et en appliquant les conditions de symétrie de Kleinman [32]. On aboutit alors à la matrice Eq. 1.24 ci-après :

Valeur de jk	11	22	33	23,32	31,13	12,21
Valeur de l correspondante	1	2	3	4	5	6

Tableau 1.2 : Correspondances des indices entre les notations d_{ijk} et d_{il}

$$d_{il} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 1.24}$$

En fonction du type d'accord de phase et de la classe cristalline du cristal non linéaire, c'est en fait un coefficient non linéaire effectif qui est à prendre en compte. Noté d_{eff} , ce dernier dépend à la fois des d_{il} , mais aussi des angles θ et φ ¹⁰. Il intervient directement dans la relation du rendement de conversion donnée par l'équation ci-après. Il est à noter que cette relation n'est valable que dans le cas d'ondes planes, et dans le cas de faibles rendements de conversion, c'est-à-dire lorsqu'on ne prend pas en compte le phénomène de déplétion¹¹ de l'onde fondamentale [33].

$$\kappa = \frac{P_{2\omega}}{P_{\omega}} = \frac{8\pi^2 d_{eff}^2 L^2 I_{\omega}^2 \sin^2(\Delta k L/2)}{\varepsilon_0 n_{\omega}^2 n_{2\omega} c_0 \lambda_{\omega}^2 (\Delta k L/2)^2} \quad \text{Eq. 1.25}$$

où P_i correspond à la puissance de l'onde à la fréquence i , I_i correspond à l'intensité de l'onde à la fréquence i , L la longueur du cristal non linéaire, n_i son indice de réfraction à la fréquence i , $\Delta k = \|\vec{k}_{2\omega} - 2\vec{k}_{\omega}\|$ représente le désaccord de phase entre les trois ondes en interaction, c_0 la célérité de la lumière dans le vide, ε_0 la permittivité diélectrique du vide, λ_i la longueur d'onde correspondant à la fréquence i . Il découle de l'Eq. 1.25 que plus le coefficient d_{eff} est grand, et meilleur sera le rendement de conversion κ .

D'autres facteurs sont aussi à considérer lorsque l'on veut comparer différents matériaux non linéaires entre eux. Il s'agit des tolérances spectrales, angulaires et thermiques notées respectivement $\Delta\nu$, $\Delta\theta$ et ΔT . Elles sont directement reliées à un des termes de l'Eq. 1.25 qui est le désaccord de phase Δk . Plus précisément, ces grandeurs sont définies grâce à un développement en série de Taylor au voisinage des conditions d'accord de phase, comme indiqué à l'Eq. 1.26¹². On peut aussi les définir comme les écarts en fréquence, en angle ou en température des ondes interagissantes, de telle sorte que l'intensité de l'onde harmonique soit réduite de moitié par rapport à sa valeur maximale obtenue pour un accord de phase idéal. Les formules exactes sont données à l'Eq. 1.27, où $X = \nu, \theta, T$ et L la longueur de l'échantillon.

$$\Delta k(\nu, \theta, T) = \Delta k_0 + \frac{\partial \Delta k}{\partial \nu} \Delta \nu + \frac{\partial \Delta k}{\partial \theta} \Delta \theta + \frac{\partial \Delta k}{\partial T} \Delta T + \dots \quad \text{Eq. 1.26}^{13}$$

$$\Delta_{HWHM} X.L = 0,443 \frac{2\pi}{\partial \Delta k / \partial X} = 0,443 \left(\frac{1}{\lambda_{2\omega}} \frac{\partial n_{2\omega}}{\partial X} - \frac{2}{\lambda_{\omega}} \frac{\partial n_{\omega}}{\partial X} \right)^{-1} \quad \text{Eq. 1.27}$$

Plus ces tolérances sont importantes, et plus le matériau choisi sera un « bon » matériau. En effet, une grande tolérance angulaire permettra non seulement une plus grande marge lors des étapes d'orientation et polissage, mais aussi une plus grande focalisation du faisceau laser fondamental permettant ainsi un plus grand rendement (voir Eq. 1.25). Cette focalisation entraîne généralement des fluctuations de température

¹⁰ Tous les cas de figures sont très explicitement reportés dans la référence [29]. Les composantes qui nous intéressent seront alors redéfinies lorsqu'elles interviendront.

¹¹ Sinon pour une distance L suffisamment grande, on obtiendrait un rendement de conversion supérieur à 1, ce qui n'est bien sûr physiquement pas possible.

¹² Cette équation est valable dans le cas d'un matériau uniaxe où seul l'angle θ influe sur la direction d'accord de phase. Dans le cas d'un matériau biaxe, on définit deux tolérances angulaires $\Delta\theta$ et $\Delta\varphi$. On notera aussi que pour une comparaison absolue des matériaux, il vaut mieux considérer les paramètres $\Delta\nu.L$, $\Delta\theta.L$, $\Delta\varphi.L$, et $\Delta T.L$, où L correspond à la longueur de l'échantillon étudié.

¹³ Dans le cas d'un accord de phase par biréfringence, il est à noter que le premier terme de l'Eq. 1.22 est toujours nul.

au sein du matériau, qui n'auront pas des conséquences trop importantes sur le rendement de conversion si le matériau possède une bonne tolérance thermique. Enfin, une tolérance spectrale élevée permettra de s'affranchir partiellement des variations éventuelles de fréquence du faisceau laser fondamental.

Le dernier paramètre à mentionner est l'angle de double-réfraction, aussi appelé angle de « walk-off » et noté ρ . Il trouve son origine dans la biréfringence du milieu : dans un cristal uniaxe par exemple, les faisceaux des ondes ordinaire et extraordinaire ne rencontrent pas les mêmes indices de réfraction, et s'écartent l'un de l'autre de l'angle ρ . Dans un cristal uniaxe, seul l'onde extraordinaire est déviée, alors que dans le cas d'un biaxe, ce sont *a priori* à la fois l'onde fondamentale et l'onde harmonique qui sont déviées. Ce phénomène est présenté en Figure 1.15.

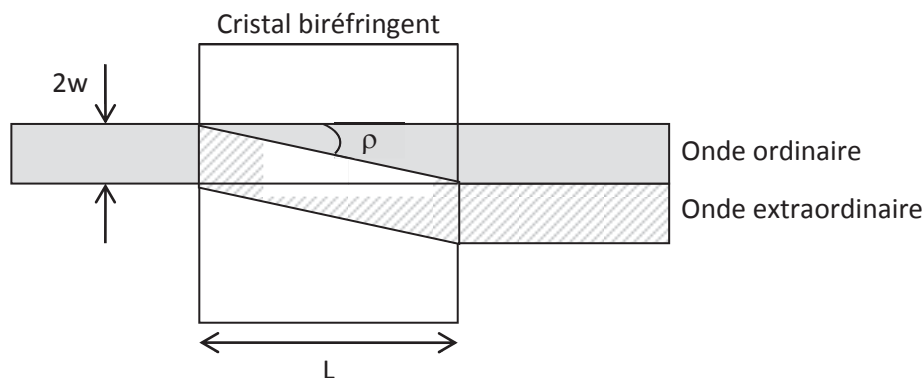


Figure 1.15 : Représentation schématique du phénomène de double-réfraction dans le cas d'un faisceau de diamètre $2w$ se propageant dans un cristal uniaxe.

1.5 Croissance Cristalline.

1.5.1 La méthode Czochralski.

1.5.1.1 Historique et développement.

La méthode de tirage Czochralski aujourd'hui largement utilisée, aussi bien en laboratoire qu'en milieu industriel, porte le nom de son inventeur : Jan Czochralski (1885-1953).

Ce métallurgiste pose les bases de la croissance cristalline lors de son expérience de 1916 (voir Figure 1.16). En trempant une plume à écrire dans un bain fondu d'étain, il réussit à tirer un fil de métal présentant des parties monocristallines *a priori* de bonne qualité (vérifiées par diffraction aux rayons X).



Figure 1.16 : Illustration représentant la première expérience de croissance par J. Czochralski en 1916.

Il développe alors (Figure 1.17 issue de [34] et [35]) une première version d'une machine de tirage, véritable ancêtre des fours de croissance actuels qui fonctionnent sur le même principe, mais avec un apport technologique conséquent qui permet un bien meilleur contrôle de la croissance et une plus grande liberté vis-à-vis des types de cristaux qu'on peut obtenir.

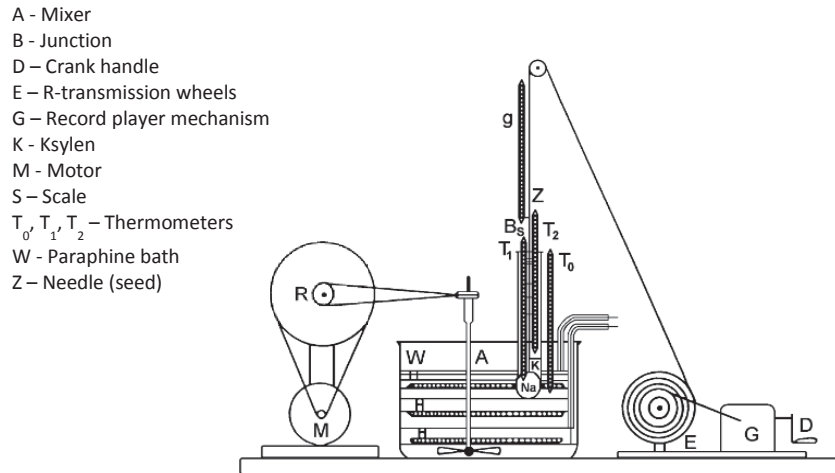


Figure 1.17 : Premier appareil de tirage développé en 1918 par Jan Czochralski [35].

Cette méthode de croissance a connu un véritable essor lors du développement de l'industrie des semi-conducteurs. En effet, ce sont les métallurgistes du *Bell Telephone Laboratories* G.K. Teal et J.B. Little qui ont su adapter la technique de croissance Czochralski aux matériaux non métalliques, et notamment le silicium et le germanium [36]. Les matériaux obtenus étaient alors d'une grande pureté et de très bonne qualité cristalline.

1.5.1.2 Descriptif du four de croissance.

Le schéma du four de croissance utilisé dans ce travail, ainsi qu'une photo du dispositif expérimental, sont présentés en Figure 1.18.

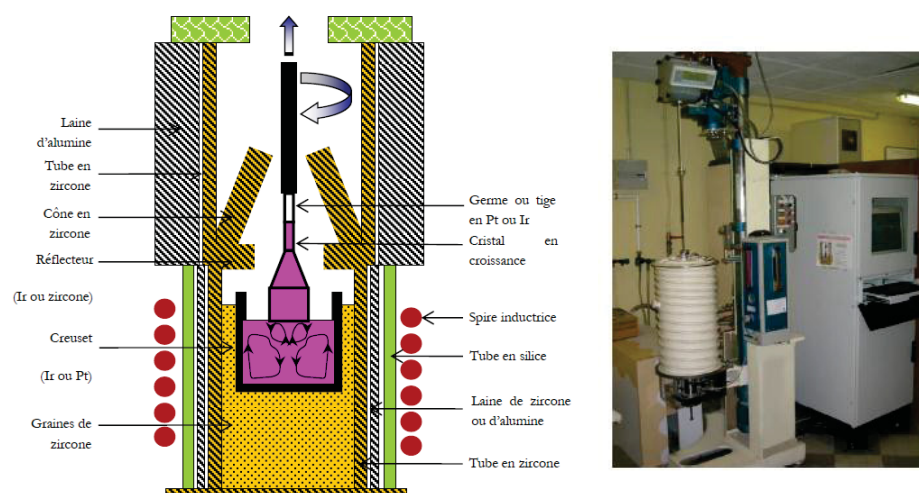


Figure 1.18 : Schéma d'un montage standard (gauche) et photo de la cuve Czochralski ainsi que des systèmes de pilotage et de translation (droite).

Le principe de cette méthode de croissance est de venir tremper dans un bain fondu un germe (ou une tige métallique de même nature que le creuset utilisé), et de translater ce dernier vers le haut afin de

solidifier une partie du bain. Le bain fondu correspond en fait à la composition chimique du cristal que l'on veut élaborer, car la méthode Czochralski est avant tout utilisée dans le cas de matériaux à fusion congruente.

Pour chauffer et faire fondre le bain, on utilisera un générateur dans la gamme des radiofréquences (15KHz au laboratoire) pouvant délivrer facilement plusieurs dizaines de kW via des spires à induction en cuivre, au centre desquelles se trouve le montage (voir Figure 1.18 gauche).

Pour contenir le bain fondu, différents types de creusets peuvent être utilisés. Ainsi, si l'on veut travailler sous n'importe quel type d'atmosphère, on pourra utiliser un creuset en alliage $Pt - Rh(10\%)$ qui présente aussi l'avantage d'être inerte chimiquement vis-à-vis de notre matériau. Cependant, la température maximale de croissance, c'est-à-dire la température de fusion du cristal à élaborer, pouvant être atteinte dans ce cas sera limitée à $1500^{\circ}C$. En effet, même si le Platine a un point de fusion plus élevé ($1768^{\circ}C$), il est possible au cours de l'expérience d'avoir des petites variations brusques de courant pouvant entraîner de brusques changements de température. Il vaut donc mieux essayer de préserver au maximum la durée de vie des creusets, d'autant plus que le Platine coûte cher (coût producteur de $27,1\text{€}/g$ et sachant qu'un creuset standard de diamètre et de hauteur $40mm$ pèse environ $200g$).

Pour des applications à plus haute température, on privilégiera un creuset en Iridium dont le point de fusion est $2446^{\circ}C$. Même si le prix de la matière première est plus faible (coût producteur de $14,9\text{€}/g$), l'inconvénient majeur vient de l'oxydation de ce matériau à l'air. Ainsi, une atmosphère inerte (Azote ou Argon) est de rigueur.

Pour amorcer la croissance, on peut soit utiliser un germe de même composition que le liquide, soit utiliser une tige du même métal que le creuset. Lorsqu'on trempe l'élément « froid » dans le liquide, ce dernier va remonter par capillarité et former un ménisque créant ainsi une interface vapeur-liquide-solide. En utilisant un germe orienté, on va pouvoir « forcer »¹⁴ le système à croître selon cette même direction, et on peut en général obtenir des cristaux d'une bien meilleure qualité. Cependant pour disposer d'un germe, il faut pouvoir le tailler dans un cristal qui aura été préalablement synthétisé. Dans le cas de nouvelle synthèse, on est donc bien souvent contraint de procéder à une première croissance à partir d'une tige.

Afin de limiter les gradients thermiques (radiaux et axiaux), il faut isoler le creuset qui est l'élément chauffant. En pratique, ce dernier est placé dans un tube en zircone rempli de graines de zircone. Ce tube est enroulé d'une couche de laine d'alumine et placé dans un tube en quartz. Le niveau du haut du creuset par rapport au niveau des spires va jouer un rôle très important sur le gradient thermique vertical, de même que la présence de cônes au-dessus du creuset. Afin d'étudier l'influence des paramètres de croissance (qui sont décrits en section 1.5.1.3), ou encore de la composition chimique du bain, il est primordial de conserver le même montage (creuset et réfractaires) d'une croissance à l'autre.

1.5.1.3 Paramètres de croissance.

Ces paramètres peuvent être classés dans deux grandes catégories : les paramètres géométriques et les paramètres de tirage.

¹⁴ Dans la pratique, c'est l'orientation du germe mais aussi les gradients thermiques au sein du montage qui vont déterminer la direction finale de croissance. Dans le cas d'une croissance sur tige, on ne contrôle pas la composition de ce qui va cristalliser en premier.

La première catégorie correspond en fait au profil géométrique du cristal que l'on souhaite obtenir. En effet, au cours du tirage, le cristal est pesé en continu au millième de gramme, à l'aide d'une balance de précision. En comparant ainsi la prise en masse réelle à la prise en masse consigne, le système va réguler la puissance du générateur, de sorte à respecter le profil du cristal imposé par l'utilisateur (Figure 1.19). Si la prise en masse est trop importante, c'est-à-dire si le bain est trop froid, alors le système va augmenter la puissance du générateur. Dans le cas contraire d'une prise en masse trop lente voir même négative, le système réagira en diminuant la puissance du générateur.

Une autre façon de contrôler le profil de croissance aurait été de mesurer directement la température du bain au moyen d'un pyromètre optique ou de thermocouples, puis d'ajuster la puissance du générateur en conséquence. Cependant, cette technique est très difficile à mettre en œuvre (couplage entre les spires inductrices et les fils du thermocouple, manque de visibilité de la zone chaude...) et nécessite la connaissance de certains paramètres difficilement accessibles comme par exemple l'émissivité du liquide fondu ainsi que celle du cristal. En pratique c'est donc une régulation par la prise en masse du cristal qui est utilisée. La référence [37] recense les autres techniques utilisées pour contrôler le profil du cristal.

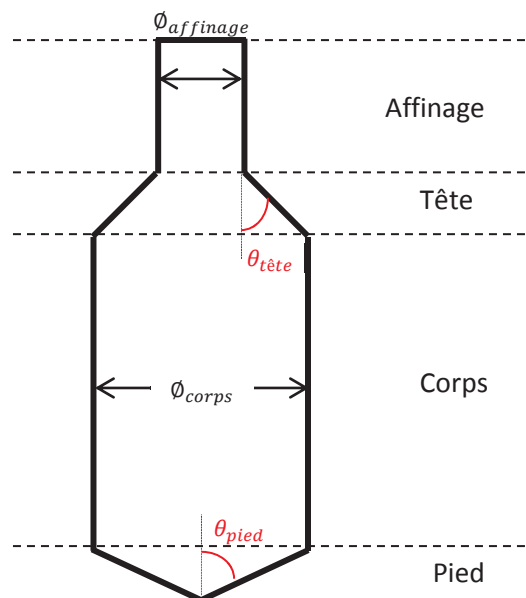


Figure 1.19 : Profil typique d'un cristal élaboré par la méthode Czochralski constitué de quatre parties : l'affinage, la tête, le corps et le pied.

On définit quatre zones différentes dans le cristal. L'affinage, caractérisé par son diamètre (en général égal à celui du germe), a pour but de favoriser la croissance du cristal de même orientation que le germe, aux dépens de phases parasites qui pourraient avoir cristallisé lors de l'étape de trempe. La tête, caractérisée par son demi-angle au sommet, correspond en fait à un élargissement progressif du diamètre du cristal jusqu'à atteindre le diamètre du corps. La croissance du corps se fait à diamètre constant, et c'est en pratique dans cette zone que l'on pourra extraire les pièces de meilleure qualité afin de procéder aux caractérisations optiques. Enfin l'étape du pied consiste en une réduction progressive du diamètre afin de permettre la désolidarisation du cristal avec le bain.

En pratique, cette séparation se fait manuellement en programmant une vitesse de translation de quelques mm/h , tout en maintenant la puissance (et donc la température) du bain constante.

Les deux paramètres de tirage sont la vitesse de cristallisation, qui est directement reliée à la vitesse de translation (Eq. 1.28), et la vitesse de rotation.

$$v_{cristallisation} = \frac{v_{translation}}{\left[1 - \frac{\rho_{solide}}{\rho_{liquide}} \left(\frac{\phi_{cristal}}{\phi_{creuset}}\right)^2\right]} \quad \text{Eq. 1.28}$$

avec ρ_{solide} (respectivement $\rho_{liquide}$) la densité de la phase solide (respectivement liquide), $\phi_{cristal}$ le diamètre du cristal au temps t et $\phi_{creuset}$ le diamètre du creuset. Elle prend en compte notamment la diminution progressive du niveau du bain au cours du tirage.

Il faudra adapter la vitesse de cristallisation à chaque type de composé, et dans le cas de dopage, cette vitesse est souvent réduite par rapport au matériau « blanc » (i.e. non dopé) de sorte à favoriser l'insertion du dopant dans la matrice (en réduisant les instabilités dues à des phénomènes locaux de ségrégation). La Figure 1.20 montre par exemple l'effet de la vitesse de cristallisation sur l'incorporation d'antimoine dans des cristaux de germanium pour différentes vitesses de rotation [38].

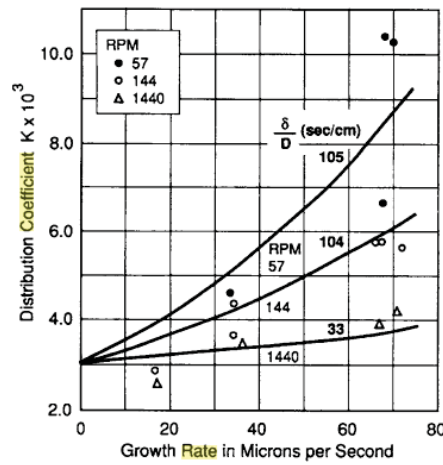


Figure 1.20 : Evolution du coefficient de ségrégation K de l'antimoine dans des cristaux de germanium avec la vitesse de cristallisation, pour différentes vitesses de rotation [38].

La vitesse de rotation va quant à elle influencer sur la nature de l'interface de croissance, dans la mesure où le cristal en rotation entraîne une partie du liquide dans son mouvement, et modifie donc les mouvements de convection. Trois situations extrêmes sont ainsi représentées en Figure 1.21.

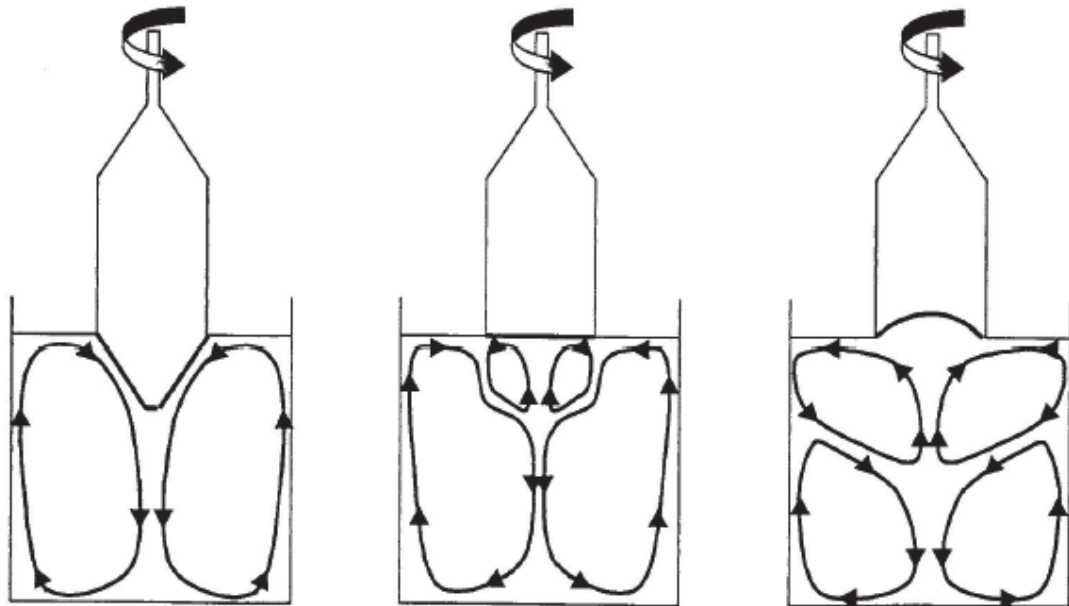


Figure 1.21 : Représentations schématiques des mouvements de convection ayant lieu lors d'une croissance Czochralski dans le cas d'une vitesse de rotation trop lente (gauche), optimale (milieu) et trop rapide (droite).

En l'absence de toute rotation, ou dans le cas de faibles vitesses de rotation (Figure 1.21 gauche), le liquide chaud remonte le long des parois du creuset et migre vers le centre où il se refroidit. Étant plus dense, il va retomber au fond, puis lorsqu'il sera plus chaud, remontera le long des parois. Le profil du cristal sera donc convexe [39].

Lorsque la vitesse de rotation augmente, on observe des mouvements de convection forcés qui s'opposent à la convection naturelle. Le liquide entraîné par le cristal en rotation remonte à la surface, et est éjecté tangentiellement à la surface du cristal. Pour une certaine vitesse de rotation, les mouvements de convection forcés et naturels s'opposent parfaitement, ce qui a pour conséquence d'avoir une interface de croissance plane (Figure 1.21 milieu). En général, c'est une condition optimale pour avoir un cristal de très bonne qualité optique [39]. Il est possible d'estimer cette valeur critique de rotation au moyen de la simulation [40,41,42], mais il reste préférable de se baser plutôt sur l'expérience, tant il est délicat d'estimer correctement l'ensemble des gradients thermiques au sein du système.

Si la vitesse de rotation augmente trop, alors la convection forcée l'emporte sur la convection naturelle et cela se traduit par une interface concave (Figure 1.21 droite). Ce cas de figure est à éviter dans la mesure où la possibilité d'incorporer dans le cristal des bulles de gaz ou des impuretés est plus grande.

1.5.2 Rapide comparaison des différentes techniques de croissance « usuelles ».

Il existe de nombreuses techniques de croissance cristalline. Chacune a ses avantages et ses inconvénients et il faut en pratique adapter la technique de croissance au matériau. La contrainte principale, mais inhérente à toutes les méthodes, réside dans l'optimisation des nombreux paramètres de croissance afin d'obtenir des monocristaux de très bonne qualité optique.

De façon générale, l'utilisation d'un germe pour la croissance est un avantage certain. En effet, même si pour disposer du germe il faut en pratique avoir réussi à synthétiser une première fois le cristal, son utilisation améliore très souvent la qualité optique du cristal obtenu. De plus, la possibilité d'orienter le

germe, et donc le futur cristal, permet de faciliter les étapes d'orientation et de mise en forme ultérieures (et précédant l'analyse des propriétés optiques, but final de la cristallogenèse).

1.5.2.1 Méthode Czochralski.

La méthode Czochralski décrite en section 1.5.1, et qui sera utilisée dans notre étude présente l'avantage de pouvoir produire des cristaux de grandes dimensions (jusqu'à 10cm de diamètre [43]) assez rapidement, comparativement à la croissance en flux (voir section 1.5.2.2).

En effet, pour un certain nombre d'oxydes ou de silicates, les vitesses de cristallisation sont de l'ordre de 1mm/h, et il suffira donc d'une quinzaine de jours pour obtenir par exemple un cristal d'environ 35cm de long. De plus, dans la mesure où le cristal croît en dehors du creuset, rien ne limite les variations de volume lors de la solidification du cristal.

Néanmoins certains composés sont difficilement synthétisables, à l'instar des sesquioxides (de formule M_2O_3 avec $M = Sc, Re$), en raison principalement de leur très haut point de fusion (près de 2500°C) et du type de creuset compatible (creuset en Rhénium). De plus, le cristal obtenu par cette méthode peut être pollué par des impuretés présentes dans le creuset, voir même par le creuset lui-même si l'atmosphère n'est pas très bien contrôlée [44].

1.5.2.2 Croissance par la technique TSSG.

La méthode de croissance TSSG (Top Seeded Solution Growth) est adaptée principalement aux matériaux à fusion non congruente, c'est-à-dire que les compositions chimiques du liquide fondu et du solide cristallisé à partir de ce liquide sont différentes. On l'utilise aussi si les cristaux présentent une transformation allotropique (par exemple pour la phase β basse température du BaB_2O_4 qui est non-centrosymétrique, alors que la phase α haute température est centrosymétrique [45, 46]), ou une température de fusion très élevée [47].

Le principe de cette méthode consiste à porter à la fusion un mélange composé du cristal à élaborer (le soluté) et d'un solvant, dont le but premier est d'abaisser la température de fusion du soluté. Une fois fondu, le mélange est progressivement refroidi de sorte à atteindre la courbe du liquidus. Lorsque la température de saturation du soluté dans le solvant est atteinte, on place un germe en contact avec le bain pour permettre la cristallisation du composé. Un refroidissement lent est ensuite imposé pour suivre l'évolution de la courbe du liquidus, causée par le changement de composition du bain (diminution de la concentration en soluté suite à la cristallisation de celui-ci).

Le choix du flux est d'une importance capitale pour la bonne cristallogenèse du composé. Les principales caractéristiques que le solvant doit présenter sont les suivantes : une insertion dans la matrice étudiée difficile ; une faible viscosité pour limiter les problèmes de diffusion ; une faible volatilité...

Outre la présence d'un flux qui différencie principalement la méthode TSSG de la méthode Czochralski, la nature du chauffage n'est pas la même pour les deux méthodes : pour la méthode TSSG, on utilise un chauffage de type résistif, et les fours sont en général constitués de plusieurs zones. De plus, le gradient

thermique radial est assez faible (par exemple de l'ordre de $0,4^{\circ}/cm$ dans le cas des fours utilisés au laboratoire contre environ $2 - 3^{\circ}/cm$ pour notre four Czochralski¹⁵).

Dans cette méthode, le cristal développera un facies imposé par la symétrie de son groupe ponctuel, et n'aura pas un profil imposé par les gradients thermiques comme avec la méthode Czochralski. Son facies dépendra tout de même de l'orientation du germe utilisé pour amorcer la croissance.

L'avantage premier de cette méthode est sa polyvalence : n'importe quel cristal peut être synthétisé, à condition de trouver un flux adéquat permettant de baisser sa température de fusion. En effet, il est assez difficile de concevoir des fours à chauffage résistif d'assez grandes dimensions pouvant atteindre des hautes températures.

Cependant dans cet avantage réside aussi le plus grand inconvénient : la nature du flux. Il est en effet très difficile de trouver « le » flux idéal ayant toutes les bonnes propriétés. De plus, les vitesses de cristallisation liées aux vitesses de refroidissement sont très lentes (par exemple $0,1mm/jour$ et $0,1^{\circ}C/jour$ respectivement). La taille des cristaux ainsi obtenus, qui dépend aussi de la taille du creuset, est en général petite, et les durées de croissance élevées (par exemple 1 mois pour un cristal de 10g).

Le but de notre travail étant de synthétiser des monocristaux de grandes dimensions, nous nous ne nous sommes pas intéressés à la méthode TSSG. De plus, nous avons cherché à privilégier dans la mesure du possible des matériaux à fusion congruente pour s'affranchir de l'utilisation d'un flux.

1.5.2.3 Méthode Bridgman.

Très utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs pour la croissance des composés II-V (par exemple $ZnSe$, $CdTe$, $CdS...$), la croissance selon la méthode Bridgman [48, 49] a pour particularité de faire translater le creuset au sein d'un gradient thermique imposé par différents éléments chauffants (chauffage de type résistif) et dont le but est de dissiper la chaleur latente liée à la solidification progressive du matériau. Il existe principalement deux types de géométrie pour l'appareil : une géométrie horizontale (Horizontal Bridgman), et une autre verticale (Bridgman-Stockbarger).

Les matières premières sont placées dans un creuset, souvent appelé ampoule de par sa forme cylindrique et conique. Dans le cas de matériaux sensibles à l'environnement extérieur (oxydation, eau), on peut utiliser des ampoules scellées et ainsi travailler sous n'importe quel type d'atmosphère sans pour autant contaminer ou subir les contaminations des éléments chauffants de l'appareil. Il faut cependant veiller à ce que l'ampoule n'explose pas lors des différentes variations de température et de pression.

Le principal inconvénient de cette méthode de croissance vient du creuset. En effet, la cristallisation se fait au sein même du creuset, entraînant ainsi des contraintes lors du refroidissement (coefficients de dilations thermiques différents entre le creuset le cristal). De plus, le creuset peut être la source de sites de nucléation hétérogène, rendant ainsi plus difficile l'obtention d'un monocristal de bonne qualité optique. Cependant, cela est à tempérer car on peut, au moyen par exemple d'un tube capillaire, initier la cristallisation et favoriser ainsi la croissance d'un germe unique.

Le contrôle précis des gradients thermique est encore une fois primordiale afin d'assurer le bon déroulement de l'expérience. C'est notamment le cas au niveau de la zone adiabatique, où un gradient

¹⁵ Ces paramètres ont été mesurés par Xu dans [19].

axial trop faible détériorera l'interface solide-liquide, tandis qu'un gradient trop important entraînera des courants de diffusion de chaleur et de matière, et donc une mauvaise homogénéité chimique. Cependant, l'usage de fours transparents dans la zone adiabatique permet de mieux pouvoir contrôler l'interface solide-liquide grâce à une visualisation directe [50].

Dans la mesure où nous ne disposons pas de ce type de four au laboratoire, notre choix ne s'est pas porté sur cette méthode.

1.5.2.4 Méthode par fusion de zone : four à concentration de rayonnement.

Cette méthode, mentionnée pour la première fois par Tyndall en 1866, fonctionne de la façon suivante. Deux lampes halogènes (typiquement 1000 W de puissance) sont placées aux foyers de deux miroirs elliptiques, permettant ainsi de focaliser dans une zone limitée de l'espace une très grande densité de lumière.

Au début de l'opération de tirage, le barreau fritté supérieur en rotation est amené lentement au centre de la zone chaude afin de le fondre. Puis on approche le barreau inférieur (ou le germe s'il existe), en rotation en sens inverse, dans la zone chaude et on le fond à son tour. On rapproche alors lentement les deux gouttes ainsi formées puis on les amène au contact. On forme alors une zone fondue. L'ensemble va être translaté le long de son axe. Lors de la descente, la partie liquide s'éloigne de la zone chaude et cristallise progressivement. Au-dessus, le barreau supérieur fond et alimente ainsi la zone fondue.

Il y a plusieurs différences par rapport à la méthode Czochralski. Tout d'abord, la croissance se fait ici sans creuset. Cela permet non seulement d'éviter tout problème de contamination, mais aussi de pouvoir synthétiser des composés dont le point de fusion est supérieur à 2200°C. De plus, on peut choisir très librement son atmosphère, sans risque vis-à-vis du creuset. Cependant, la nature du chauffage fait que cette technique ne sera applicable qu'à des matériaux qui absorbent de façon efficace le rayonnement des lampes (autour d'1 μm).

D'autre part, dans la mesure où le chauffage est limité à une zone restreinte de l'espace, la taille des barreaux polycristallins, et donc du cristal *in fine*, est limitée. Cela permet de faire des croissances très rapides (de quelques heures à quelques jours tout au plus).

En revanche, le fait de ne pas pouvoir disposer de grandes pièces brutes s'avèrera délicat pour obtenir des échantillons de tailles suffisantes et bien orientés afin de procéder aux caractérisations optiques. En effet si le cristal obtenu présente des défauts, il sera délicat d'aller tailler des belles pièces. Et cela peut arriver assez souvent dans la mesure où le cristal en croissance est soumis à des gradients thermiques très forts (par exemple plusieurs centaines de °C sur à peine quelques cm). La vitesse de translation devient alors le paramètre clé pour obtenir des cristaux de bonne qualité.

En considération de ces différents paramètres, cette technique de croissance ne sera pas adaptée à nos besoins. On pourrait à la limite s'en servir afin de synthétiser des germes pour les futures croissances par la méthode Czochralski.

1.6 Etat de l'art des matériaux laser et non linéaires pour l'auto-doublage de fréquence.

Dans les sections 1.3.3 et 1.4.3 (pages 31 et 40), nous avons listé différents paramètres pertinents à comparer afin de choisir respectivement un bon matériau laser et un bon matériau optique non linéaire. L'objet de ce manuscrit est l'étude de matériaux pour des applications d'auto-doublage de fréquence, et se consacre donc à l'étude de matériaux servant à la fois de milieu amplificateur et de milieu non linéaire. Il sera donc primordial de pouvoir trouver un bon compromis entre ces deux fonctions.

Ainsi, de très bons matériaux doubleurs de fréquences pour la GSH tels le $KTiO(PO_4)$ (KTP), le $\beta - BaB_2O_4$ (BBO) ou encore le LiB_3O_5 (LBO) ne permettent pas l'insertion d'ion Yb^{3+} dans leur structure, et doivent donc être écartés. De même, les principaux matériaux laser tels le $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) ou encore YVO_4 présentent une structure centrosymétrique ne permettant pas de réaliser la GSH.

Nous allons maintenant présenter un état de l'art des principales matrices non linéaires pour lesquelles des propriétés laser ont été démontrées. La principale famille de matériau qui sera présenté est la famille des borates (ie la structure comprend des groupement borates comme $[BO_3]$, $[BO_4]$, $[B_3O_7]$ ou $[B_3O_6]$), dans la mesure où la majorité des composés découverts ces 20 dernières années pour des applications dans le domaine visible appartient à cette famille. En effet [51], l'efficacité non linéaire de cette famille est censée être supérieure aux composés de la famille des vanadates ou des phosphates¹⁶, et le seuil de dommage laser plus important. Les Tableaux 1.3 à 1.6 (pages 72-75) résument l'ensemble des paramètres pertinents pour les matrices étudiées ci-après.

1.6.1 Famille des huntites de formule générale $ReAl_3(BO_3)_4$ avec $Re = \text{Terres rares}$.

La huntite, de formule $CaMg_3(CO_3)_4$, et de groupe d'espace non centrosymétrique $R32$, est le prototype structural des composés de formule $ReM_3(BO_3)_4$ (avec $M = Al, Cr, Ga, Sc$) synthétisés pour la première fois par Ballman [52]. Ces matériaux présentent un comportement non congruent à la fusion, et ne peuvent donc pas être *a priori* élaborés par la méthode Czochralski. Différents flux ont été utilisés pour permettre la croissance de cristaux de cette famille, parmi lesquels on peut citer les flux molybdates [53] (Tableau 1.4), borates [54], tungstates [55] ou encore des mélanges entre ces flux [56].

¹⁶ En effet, l'efficacité non linéaire du matériau est reliée à sa polarisabilité comme vu en section 1.4.2. Il nous faut donc des anions de grande taille car ils possèdent de nombreux électrons. Cependant, il nous faut aussi des atomes polarisant, c'est-à-dire capable de déformer le nuage électronique d'anions comme l'oxygène. Ainsi, le bore, plus petit que le phosphore ou le vanadium, permettra d'avoir un effet non linéaire plus important. En pratique les gros cations n'interviendront pas dans l'efficacité non linéaire car ils sont considérés sphériques et donc symétriques en première approximation.

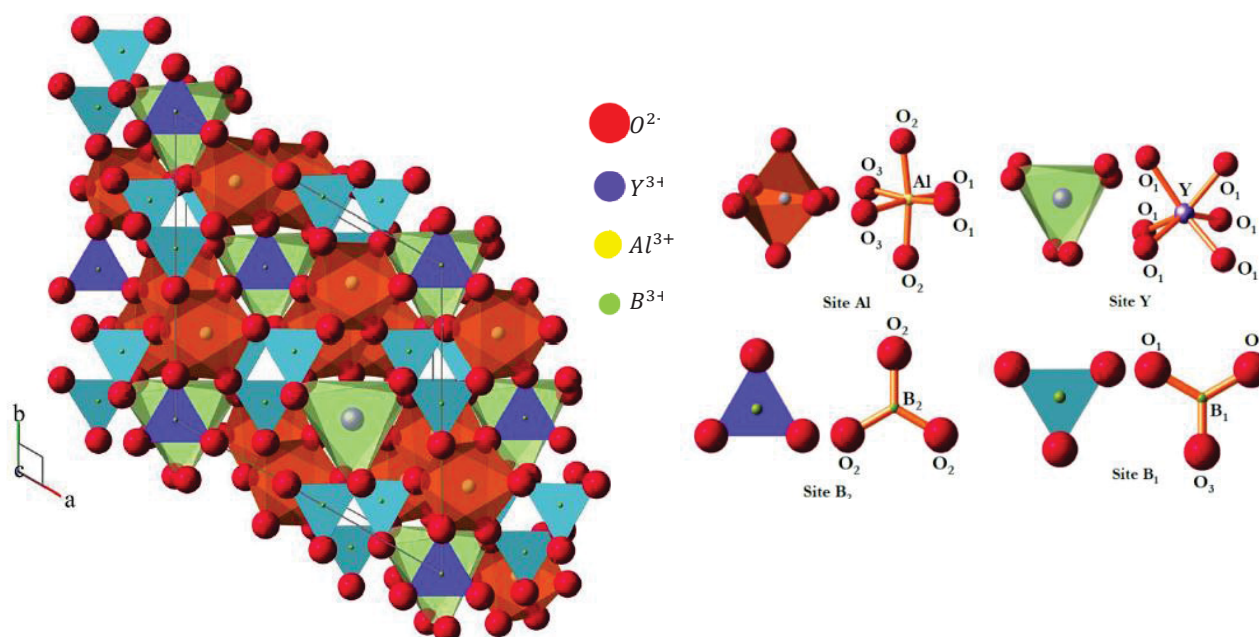


Figure 1.22 : Représentation structurale de la maille de *YAB* (gauche) mettant en évidence les différents polyèdres de coordination (droite). Tiré de [60].

Dans la famille des huntites, les composés de formule $ReAl_3(BO_3)_4$ ont été particulièrement étudiés en vue de leurs applications comme matériaux laser et non linéaires pour l'auto-doublage de fréquence. Parmi les différents candidats, le plus prometteur à ce jour semble être le $YAl_3(BO_3)_4:Yb^{3+}$ (structure en Figure 1.22). Du fait de la très faible différence de rayons ioniques entre l'yttrium et l'ytterbium (moins de 3% [57]), et dans la mesure où il n'y a qu'un seul site pour les ions yttrium (avec des distances $Y - Y$ de près de 6 Å [58]), on peut en théorie avoir un très fort taux de dopage. Les meilleurs résultats concernant l'auto-doublage de fréquence dans des cristaux de *YAB:Yb* en régime continu sont présentés en Figure 1.23 et ont été obtenus par Dekker [59] avec 1,1W de vert à 532nm pour 11W de puissance de pompe (diode laser à 977nm ; Tableau 1.7 page 75).

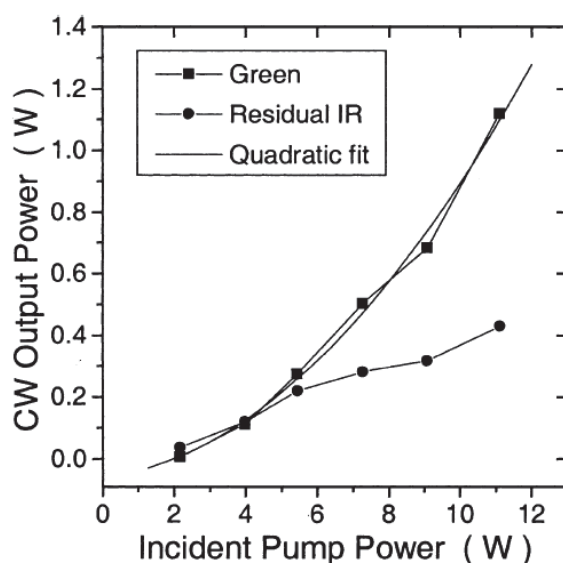


Figure 1.23 : Résultat de l'expérience d'auto-doublage d'un cristal de *YAB:Yb(10%)* taillé en condition d'accord de phase de type I ($\theta = 31^\circ$) pour la GSH à 1064 nm, et de dimensions $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ [59].

Comme mentionné en section 1.5.2.2, l'utilisation de flux présente différents inconvénients. Ainsi, les flux à base de borates, et notamment de borates de lanthane, sont très visqueux [60], ce qui ne facilite pas l'incorporation d'ions luminescents. L'inconvénient lié aux flux à base de molybdène (typiquement $K_2Mo_3O_{10} - B_2O_3$), ou de tungstates ($LiW_2O_4 - B_2O_3$), en plus de présenter une forte volatilité [61], réside dans la formation d'inclusions provenant du flux [62, 63, 64] ou de ses impuretés (notamment de fer, molybdène ou tungstène) et qui détériorent les propriétés optiques de ces matrices (absorption dans le domaine visible et dans l'UV) ainsi que la qualité cristalline. Outre ces défauts d'origine chimique, on peut aussi trouver des défauts d'origine physique qui vont grandement affecter les propriétés non linéaires de cette famille de matériaux (existence de macles). Ces macles ont notamment été mises en évidence par Dekker dans [65] lors de tests d'auto-doublage de fréquence (Figure 1.24), et ont été étudiées en détail dans le matériau non dopé par Ilas [60].

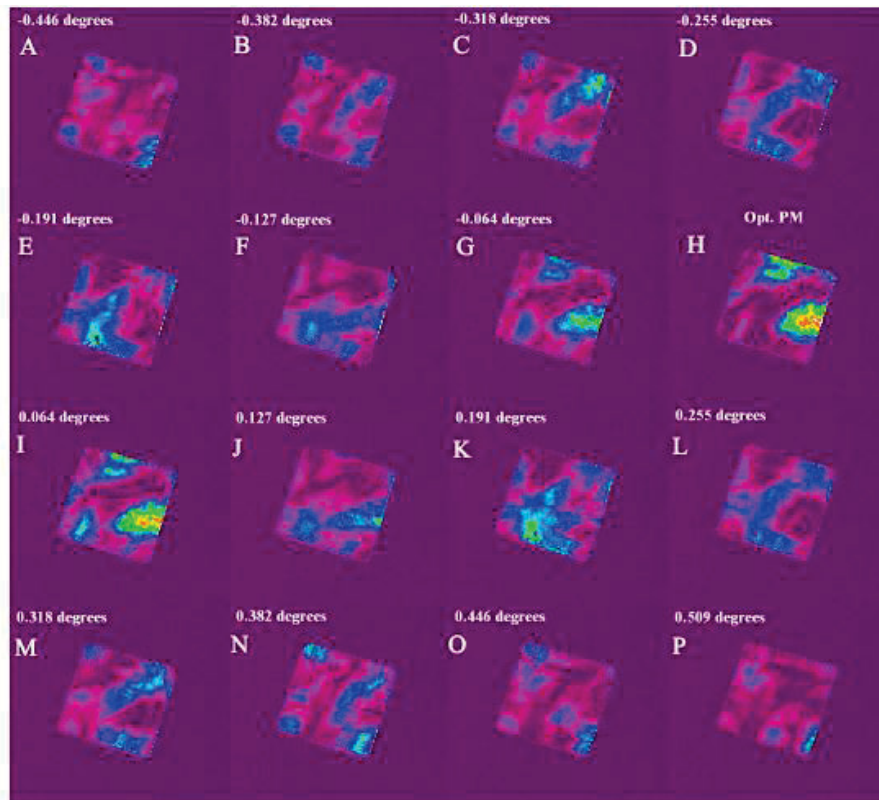


Figure 1.24 : Cartographie de l'intensité de la GSH à 1064nm en fonction du désaccord de phase dans un échantillon de $YAB:Yb$ de dimensions $3 \times 3 \times 4, 1mm^3$. Les zones rouges/blanches représentent des zones de forte intensité tandis que les zones bleues/violettes représentent des zones de faible intensité. La valeur de l'angle en haut à droite de chaque cartographie correspond à l'angle externe du désaccord de phase par rapport à θ_{PM} [65].

1.6.2 $LiNbO_3$.

Découvert pour ses propriétés ferroélectriques par Matthias et Remeika [66], ce composé présente la même structure que l'ilménite ($FeTiO_3$). En dessous de sa température de Curie¹⁷, la structure est composée de plan parallèles d'atomes d'oxygène formant un empilement hexagonal compact distordu. Les sites interstitiels octaédriques sont occupés pour 1/3 par des atomes de lithium et pour 1/3 par des

¹⁷ Pour les matériaux ferroélectriques, cette température correspond à la température de transition entre la phase ferroélectrique et la phase para-électrique. La phase ferroélectrique est caractérisée par une polarisation électrique spontanée du matériau.

atomes de niobium, tandis que le dernier tiers est vide. L'ordre selon l'axe $+c$ est le suivant : *Li*, *Nb*, vide [67]. Une représentation structurale issue de [68, 69] est donnée en Figure 1.25.

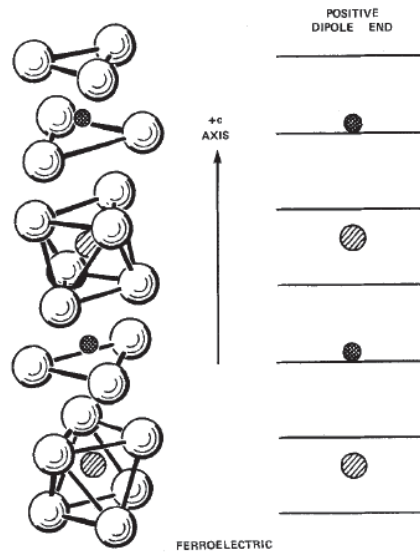


Figure 1.25 : Représentation structurale du LiNbO_3 pour une température inférieure à sa température de Curie. Les atomes de *Li* sont représentés en noirs, ceux de *Nb* sont hachurés et les lignes correspondent aux plans formés par les atomes blancs d'oxygène [68, 69].

Bien que le groupe d'espace de la phase ferroélectrique du matériau soit non centrosymétrique (trigonale $R3c$), le matériau a été relativement peu étudié pour des phénomènes de conversion de fréquence basés sur un accord de phase par biréfringence. En effet, de par sa nature ferroélectrique, il est possible (par application d'un champ électrique post-croissance [70] ou par croissance *in situ* en décalant l'axe de croissance par rapport à l'axe de symétrie du gradient thermique radial [71]) de créer différents domaines dans lesquels la polarisation est inversée. Ce faisant, on peut doubler la fréquence de l'onde incidente en réalisant un quasi-accord de phase (technique imaginée par Bloembergen [72]). L'avantage principal de cette technique réside dans le fait que n'importe quelle direction de propagation peut être choisie, et on peut donc en pratique choisir la direction dans laquelle le coefficient d_{eff} est le plus grand (par exemple $d_{33} = 23,8 \text{ pm/V}$ [73]).

Afin d'augmenter le seuil au dommage laser, et d'éviter des effets photoréfractifs [74], il est commun d'ajouter de la magnésie (MgO) lors de la croissance qui peut se faire par la méthode Czochralski. Cependant, il faut veiller à ce que le bain soit toujours enrichi en lithium de sorte à pouvoir faire croître un cristal stœchiométrique. En effet, d'après le diagramme de phase du système $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O}$ (publié dans [75] et reporté en Figure 1.26), la composition congruente est légèrement décalée de la composition stœchiométrique (qui présente donc un caractère non congruent à la fusion). Ainsi, une nouvelle technique de croissance, dite du double creuset et dérivée de la méthode Czochralski, a été développée par Kitamura [76] et est présentée en Figure 1.27. Dans cette méthode, un premier creuset (creuset interne) comprend un mélange riche en lithium et sert de creuset pour la croissance Czochralski. Un deuxième creuset (creuset externe) est maintenu à la composition stœchiométrique grâce à un apport automatique de poudre d'oxyde de lithium (Li_2O), et les deux creusets communiquent via des ouvertures dans le creuset interne.

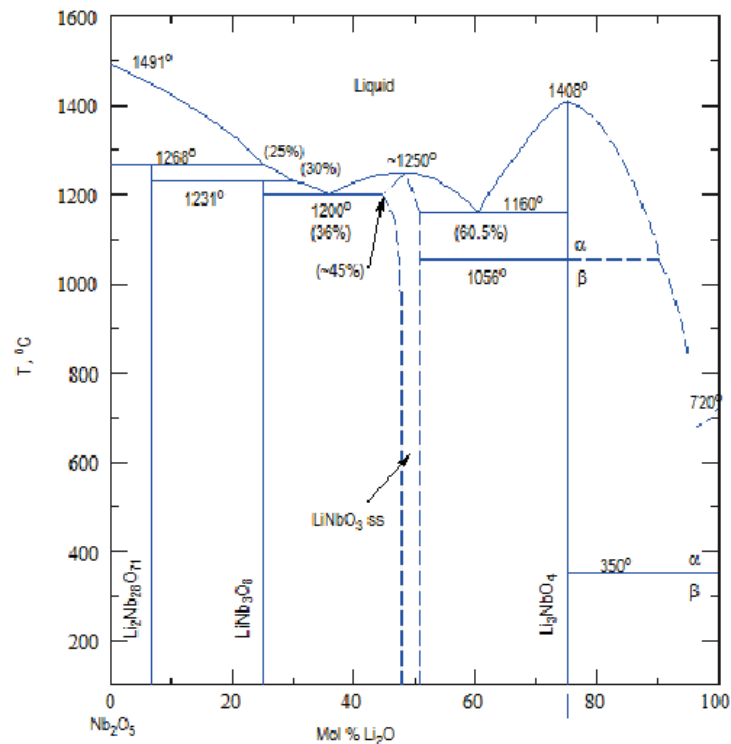


Figure 1.26 : Diagramme de phase partiel du système $Nb_2O_5 - Li_2O$ publié dans [75].

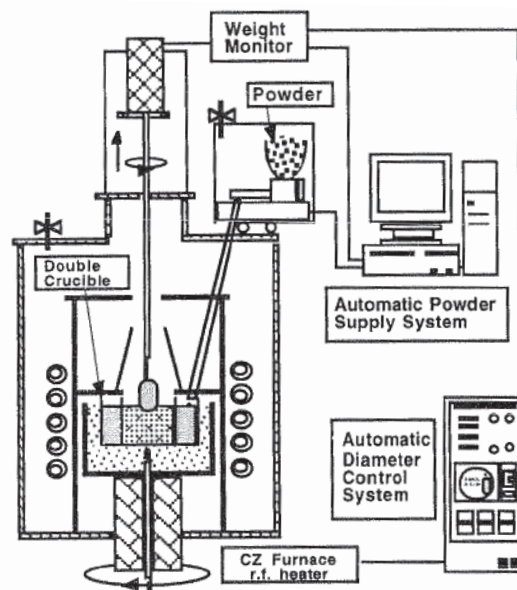


Figure 1.27 : Schéma de la méthode DCCZ (Double crucible Czochralski) publié dans [76].

Les auteurs de [77,78] ont étudié l'incorporation d'ions lanthanides dans la matrice $LiNbO_3$ en utilisant la technique de spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (Rutherford Backscattering spectroscopy, RBS en anglais). Ils ont montré que sur les quatre sites d'accueils possibles (3 types de sites octaédriques et un type de site tétraédrique), seul le site du Lithium est occupé. Cela s'avère être le cas pour différents types d'ions lanthanides ou métaux de transition. Contrairement aux métaux de transitions, l'ion lanthanide ne va pas se placer exactement au centre du site octaédrique du lithium, mais sera légèrement décalé. Ce décalage a été déterminé et il augmente linéairement avec la taille de l'ion lanthanide comme reporté sur la Figure 1.28. Cependant, au vu de la grande différence de rayon ionique, on peut supposer que le taux de dopage maximum atteignable ne sera pas très grand. Seules des faibles

concentrations en ion lanthanide ont été publiées à ce jour (de l'ordre de 1%mol). La compensation de charge due à l'insertion d'ions trivalents dans le site du lithium se fait par création de lacunes cationiques de lithium.

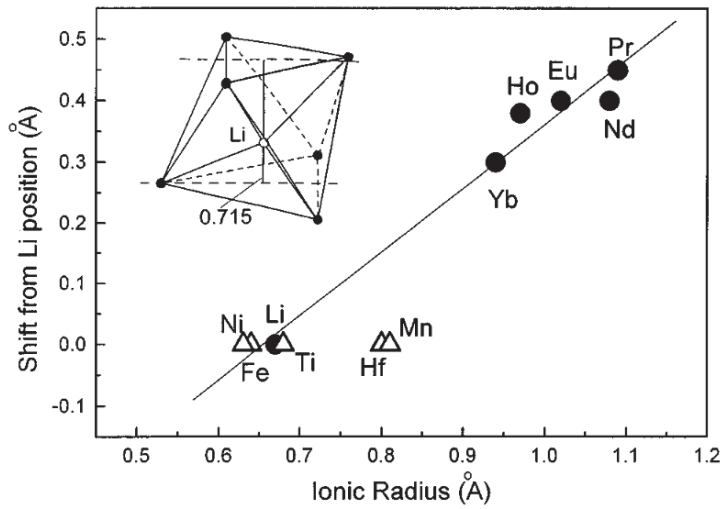


Figure 1.28 : Ecart en position entre l'ion dopant et l'ion lithium au sein du site cristallographique du lithium dans la matrice LiNbO_3 , en fonction du rayon ionique de l'ion dopant [77].

Les meilleures performances pour l'auto-doublage de fréquence obtenues à ce jour en régime continu ont été publiées par le groupe de Montoya entre 1999 et 2000, à la fois sur des échantillons mono-domaine et sur des échantillons périodiquement alternés dopés à l'ion Nd^{3+} [79, 80, 81]. Ces résultats sont reportés dans les tableaux pages 72-75. Les principales différences entre les échantillons viennent de la configuration d'accord de phase (polarisation σ pour l'accord de phase par biréfringence, APB, et polarisation π pour le quasi-accord de phase, QAP), et du coefficient non linéaire effectif ($d_{\text{eff},\text{APB}} = 5,6\text{pm/V}$ et $d_{\text{eff},\text{QAP}} = 21,6\text{pm/V}$). Néanmoins, le rendement de conversion de la GSH (κ_{GSH}) et le rendement différentiel (η_{IR}) de l'émission laser restent meilleurs pour l'échantillon mono-domaine, avec $\kappa_{\text{GSH}} = 29\%$ pour l'APB contre 18% pour le QAP, et $\eta_{\text{IR}} = 62\%$ pour l'APB contre seulement 7,5% pour le QAP (Tableau 1.6 et Tableau 1.7). Dans les deux cas, le pompage se fait par un laser Ti:Sapphire à $\lambda = 980\text{nm}$ (de waist environ égal à $30\mu\text{m}$), dans une cavité plan-concave de 10cm de long. Le miroir de sortie a une transmission de 0,3% (respectivement 0,6%) à 1064nm et de 80% (respectivement 50%) à 532nm dans le cas de l'échantillon mono-domaine (respectivement périodiquement alterné).

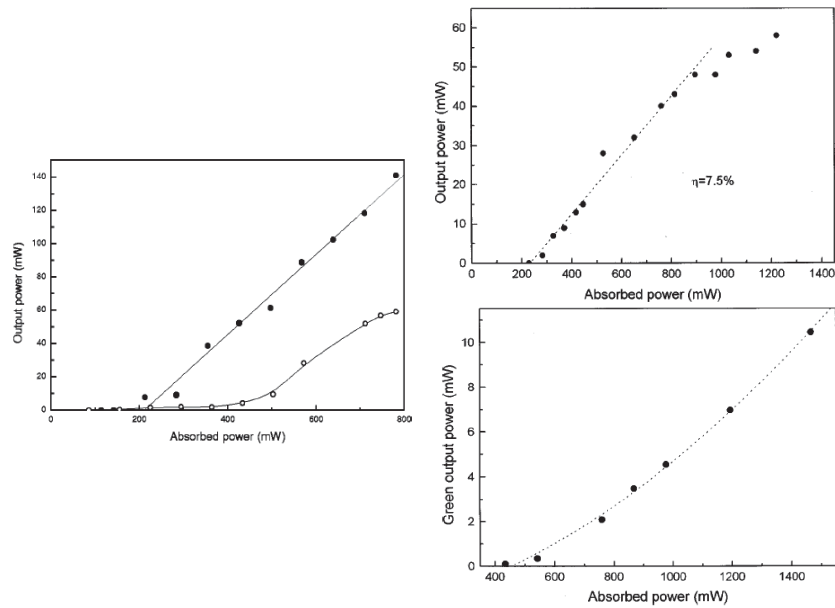


Figure 1.29 : Résultats d'auto-doublage dans le cas d'un cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}(6\%at):\text{Yb}^{3+}(1\%at)$ mono-domaine (gauche) [80] et périodiquement alterné (droite, bas) [79].

Dans [82], les auteurs ont obtenus un rendement différentiel de 74% en pompant un monocristal mono-domaine dopé Yb^{3+} par diode laser à 980nm , mais aucune information sur l'auto-doublage de fréquence n'est mentionnée. L'émission laser autour de $1\mu\text{m}$ est meilleure que celle obtenue par Dekker pour le $\text{YAB}:\text{Yb}$ dans [59] (55%), mais est à tempérer dans la mesure où le faisceau de pompe est plus gros pour Dekker ($400\mu\text{m}$ contre $50\mu\text{m}$), ce qui induit un moins bon recouvrement avec le faisceau laser.

Cependant la création de domaines parfaitement définis n'est pas si aisée. La plus grande épaisseur accessible pour les domaines périodiquement inversés est de $0,5\text{mm}$ par application d'un champ électrique post-croissance¹⁸. De plus, la longueur maximale des domaines périodiquement inversés n'est que de quelques mm pour une croissance bulk du $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}:\text{Yb}$ par la méthode Czochralski (les domaines inversés sont alors obtenus en décentrant l'axe de rotation du cristal par rapport à l'axe de symétrie du gradient thermique[79]).

1.6.3 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$.

Le composé ferroélectrique $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ présente plusieurs transformations de phase, comme indiqué dans le Tableau 1.3 [83].

Classe cristalline	$4/m$ (centrosymétrique)	$4mm$ (non centrosymétrique)	$mm2$ (non centrosymétrique)	$4mm$ (non centrosymétrique)
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique	Quadratique
Domaine d'existence	$T > 560^\circ\text{C}$	$206^\circ\text{C} < T < 560^\circ\text{C}$	$-160^\circ\text{C} < T < 260^\circ\text{C}$	$T < -160^\circ\text{C}$
Propriétés physiques	Paraélectrique Paraélastique	Ferroélectrique Paraélastique	Ferroélectrique Ferroélastique	Ferroélectrique Paraélastique

Tableau 1.3 : Transitions de phase du $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ présentées dans [83].

¹⁸ On peut à la limite augmenter cette profondeur jusqu'à 1mm si on applique le même champ électrique de chaque côté de l'échantillon. Cependant, il est assez difficile en pratique de parfaitement aligner les deux motifs d'électrodes.

Ces différentes transitions de phase, qui s'accompagnent donc de changements de paramètres de maille et de coefficients d'expansion thermique, sont à l'origine des nombreuses fissures [84] et macles [85] observées lors de la croissance du matériau par la méthode Czochralski. La composition présentant un comportement congruent à la fusion est très légèrement décalée de la composition stœchiométrique, comme l'atteste les études réalisées par Barraclough [86] et Lebbou [87].

Cependant, il a été montré que l'insertion d'ions luminescents dans la structure améliorerait grandement la qualité cristalline [88], car on peut ainsi stabiliser la phase quadratique $4mm$ à plus basse température, et notamment à température ambiante¹⁹. Cela permet en théorie de profiter pleinement des excellentes propriétés non linéaires que présentent le matériau (les coefficients d_{ij} non nuls du tenseur de susceptibilité sont tous compris entre 12 et $16 pm/V$ [89] ; Tableau 1.5 page 73) et d'envisager une croissance par Czochralski pour un matériau massif. Néanmoins, il n'y a pas qu'un seul site d'accueil pour les ions de terres rares [90, 91], ce qui entraîne un élargissement des raies d'émission, et il existe relativement peu de données sur les performances d'auto-doublage du matériau (aucune sur sa phase quadratique...). Mis en évidence sur des monocristaux dopés ytterbium obtenus par la méthode micro-pulling-down (μ -PD) [92], seul Kaminskiĭ [93] a obtenu l'auto-doublage de fréquence du matériau dopé néodyme (structure orthorhombique) comme indiqué en Figure 1.30 (Tableau 1.7 page 75). Il est cependant intéressant de mentionner que lors du refroidissement post-croissance (méthode non précisée), une structure périodiquement alternée s'est spontanément mise en place le long de l'axe \vec{c} .

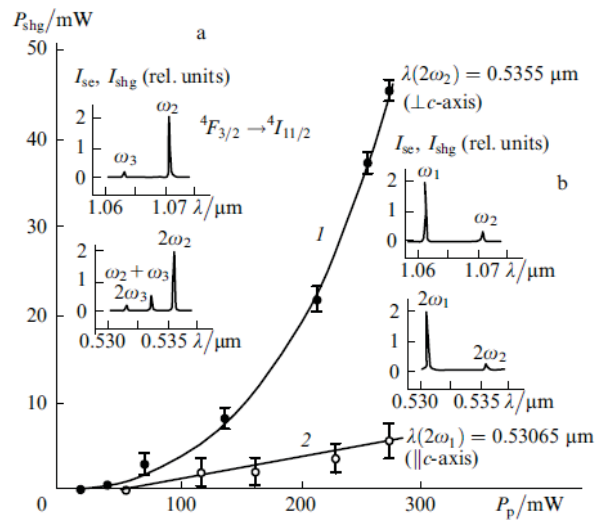


Figure 1.30 : Résultats d'auto-doublage colinéaire (a,1) et diffus (b,2) dans le cas d'un échantillon de $Ba_2NaNb_5O_{15}: Nd^{3+}$. Les spectres d'émission correspondants sont donnés dans les encadrés [93].

1.6.4 $La_2CaB_{10}O_{19}$ (LCB).

Le LCB présente un caractère non congruent à la fusion ($1061^\circ C$), et doit donc être élaboré dans un flux [94] (Tableau 1.4 page 72). Le flux d'origine utilisé est CaB_4O_7 dont tous les éléments sont déjà présents dans le cristal. Bien que cela soit préférable (puisque les éléments constitutifs du flux et du cristal sont les mêmes), cela n'empêche pas les cristaux de présenter certaines inclusions d'après les auteurs de

¹⁹ Il est aussi bon de noter que l'incorporation d'ions trivalents dans la structure entraîne la création de lacunes afin de compenser la différence de charge. La création de lacunes dépend de la quantité de dopant et joue aussi un rôle sur la température de transition de phase entre les groupes d'espaces $4mm$ et $mm2$.

[95]. Ces mêmes auteurs présentent donc un nouveau flux $\text{CaO} - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ qui a en plus l'avantage de baisser la température de fusion à 973°C (au lieu de 1030°C pour le flux CaB_4O_7).

Le matériau continue d'être très étudié, non pas pour la GSH, mais pour la génération de troisième harmonique (GTH) à 355nm . En effet, malgré des coefficients non linéaires moyens (d_{il} de l'ordre de $0,5\text{pm/V}$ et $d_{eff} = 1,05\text{pm/V}$ pour la GSH à 1064nm [96] ; Tableau 1.5 page 73), le matériau possède une bonne transmission dans l'UV (jusqu'à 185nm [96]) mais surtout un seuil de dommage au laser très élevé²⁰ : $11,5\text{GW/cm}^2$ (obtenu avec un laser YAG: Nd pulsé 8ns , et émettant à 1064nm).

Dans le cadre de l'auto-doublage de fréquence, le dopage Nd^{3+} a été bien plus étudié que celui avec l'ion ytterbium. Du fait de la quantité importante de bore dans la structure, le bain fondu est très visqueux et l'incorporation d'ions luminescents se fait difficilement ($0,45 \leq k_{\text{Nd}^{3+}} \leq 0,54$ [97] ; Tableau 1.4 page 72). Néanmoins, les cristaux obtenus peuvent être de bonne qualité comme l'atteste la Figure 1.31.

Les ions terre rare peuvent en fait s'insérer dans deux types de site de la matrice : le site du lanthane, et de façon plus inattendue le site du calcium. Ainsi, les auteurs de [98] ont pu mettre en évidence l'effet laser simultané à deux longueurs d'onde différentes, et avec deux polarisations orthogonales dans un échantillon de LCB:Nd taillé selon l'axe X du repère diélectrique. Les mêmes auteurs dans [99] ont obtenus l'auto-doublage de fréquence successivement à deux longueurs d'onde différentes correspondant aux deux longueurs d'onde d'émission laser des deux types d'ions Nd^{3+} dans la structure (Figure 1.32 et Tableau 1.7 page 75). Les temps de vie expérimentaux des niveaux excités de ces deux types d'ions ont été déterminés, et sont très inférieurs au temps de vie radiatif de l'ion Nd^{3+} dans la matrice (respectivement $41\mu\text{s}$ et $93\mu\text{s}$ contre $345\mu\text{s}$), soulignant ainsi des phénomènes de relaxation croisée entre ions Nd^{3+} et/ou de relaxation multi-phonons (analogue au GdCOB:Nd [100]). Aucun résultat ne fait mention de l'auto-doublage de fréquence pour le matériau dopé ytterbium.

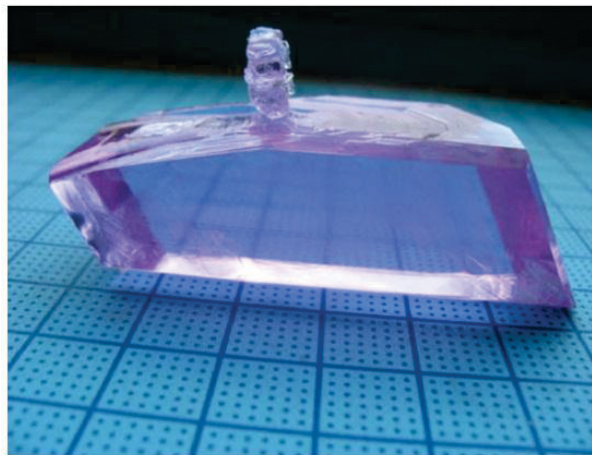


Figure 1.31 : Monocristal de $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}:\text{Nd}^{3+}(7,3\%)$ obtenu par une croissance en flux $\text{CaO} - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$, avec un germe orienté $[\pm 110]$ [97].

²⁰ Cette valeur dépend fortement du type de laser utilisé, et de la qualité cristalline, rendant la comparaison assez délicate. Néanmoins les auteurs de [96] l'estime du même ordre de grandeur que le LBO ou le BBO , et bien supérieure aux autres composés borates dans les mêmes conditions [29].

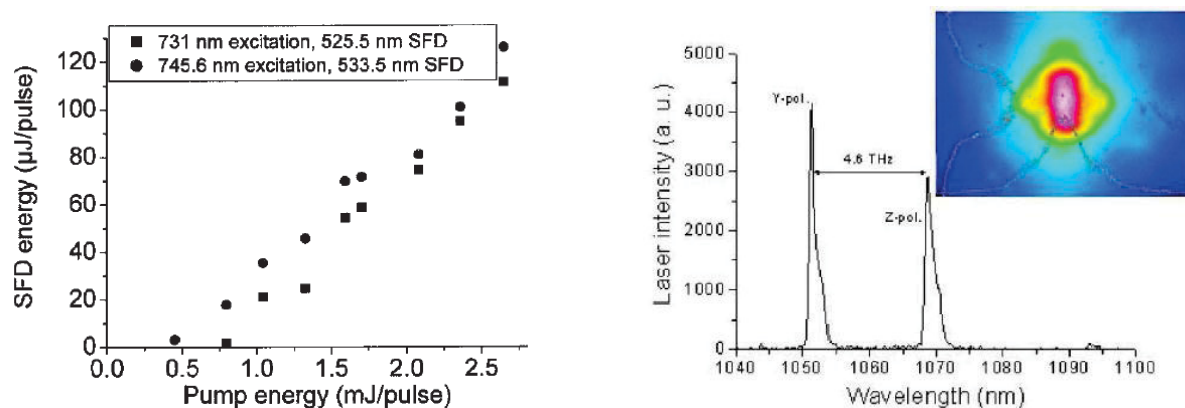


Figure 1.32 : Résultat de l'expérience d'auto-doublage de fréquence (gauche, [99]), et effet laser (droite, [98]) mettant en évidence les deux types d'ions Nd^{3+} dans le LCB.

Plus récemment, Kumar et al. [101] ont publié la synthèse du composé isostructural $Y_2CaB_{10}O_{19}$ (YCB) qui est censé présenter une fusion congruente à $967^\circ C$. Les différentes tentatives de synthèse (par réaction à l'état solide et par recristallisation du mélange fondu trempé) menées au cours de ce travail de thèse n'ont malheureusement pas pu confirmer l'existence de ce composé. Le produit majoritaire obtenu est en fait l'orthoborate d'yttrium YBO_3 comme indiqué sur la Figure 1.34. Sur la Figure 1.33 on peut comparer les diffractogrammes des composés LCB et YCB publiés dans [102] et [101]. Le nombre de pics de diffraction et leur intensité relative sont très différentes, ce qui est étrange pour deux composés isostructuraux. De plus les pics principaux des diffractogrammes de la Figure 1.33 droite et de la Figure 1.34 bas sont assez similaires, ce qui laisse à penser que les auteurs de [101] n'ont pas réussi à synthétiser le composé souhaité.

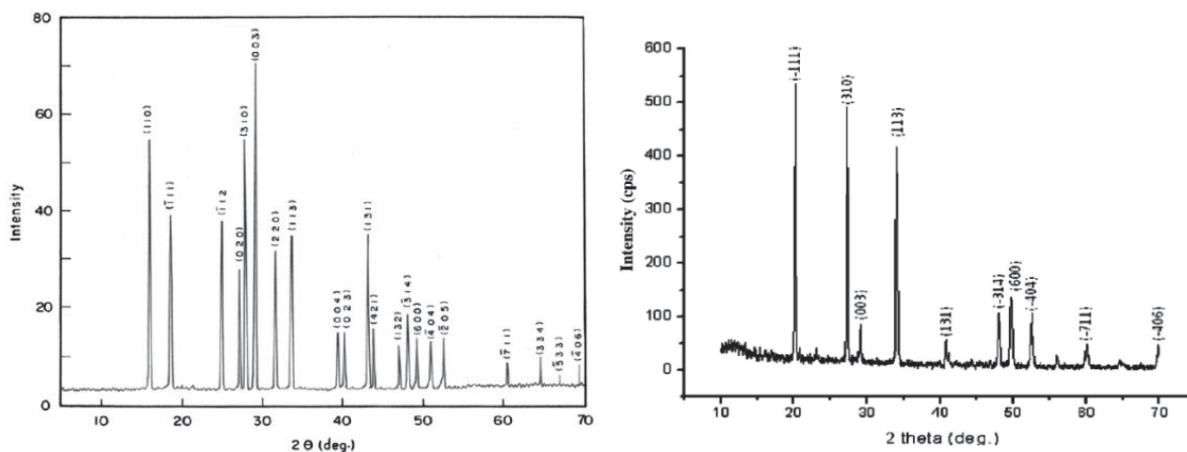


Figure 1.33 : Diffractogrammes sur poudre expérimentaux publiés et obtenus à partir de monocristaux de $La_2CaB_{10}O_{19}$ (gauche [102]) et $Y_2CaB_{10}O_{19}$ (droite [101]) broyés. L'enregistrement a été fait avec une anticathode au cuivre ($Cu K_\alpha = 1,540\text{\AA}$), à température ambiante.

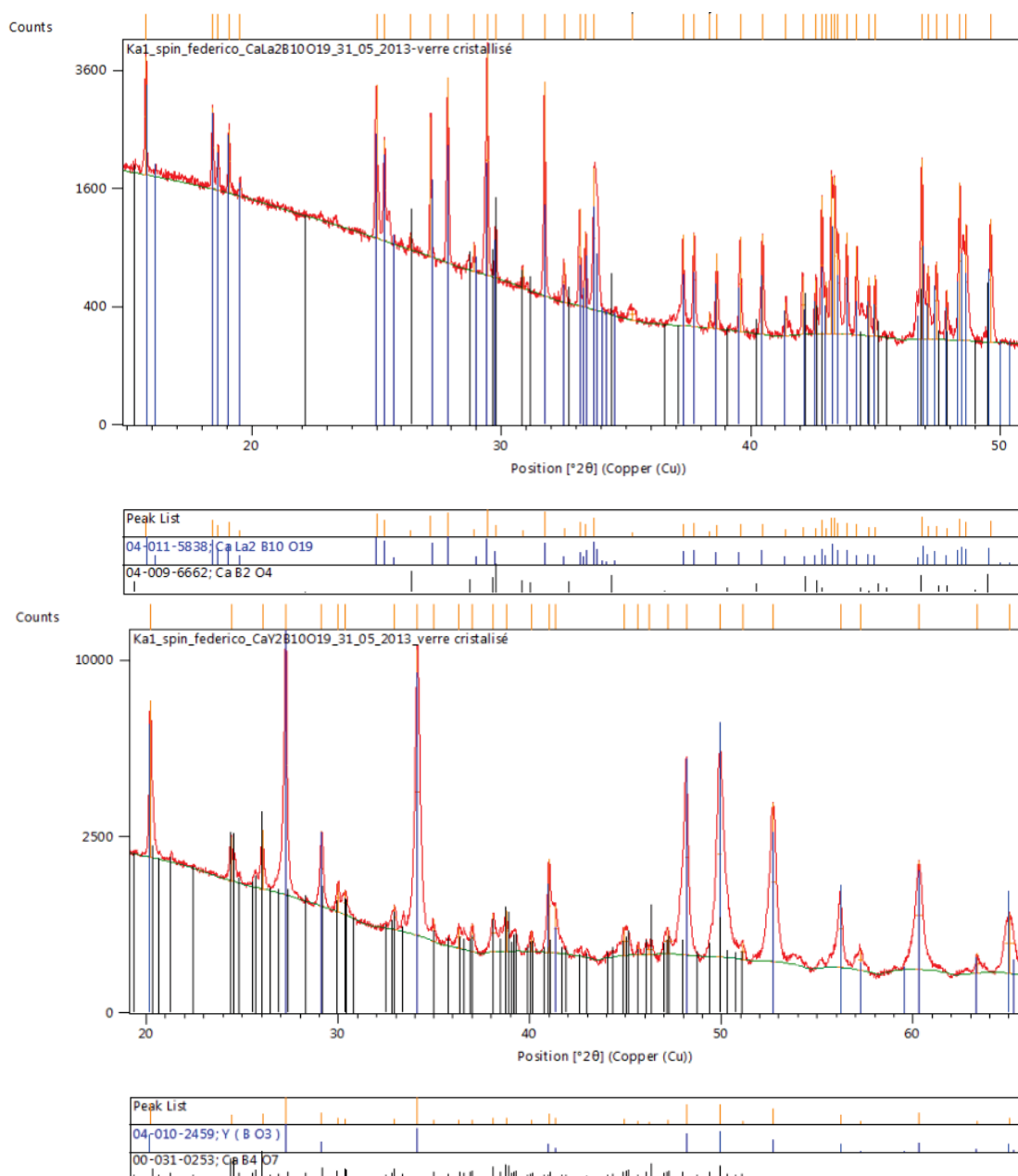


Figure 1.34 : Diffractogrammes des essais de synthèse de LCB (haut) et YCB (bas) obtenus dans ce travail de thèse par recristallisation d'un mélange fondu trempé, et correspondances avec les fiches ICDD.

1.6.5 $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$.

Le composé $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ a été identifié pour la première fois par Gravereau et al. [103] suite à l'étude du diagramme de phase ternaire $Na_2O - La_2O_3 - B_2O_3$ dans le but initial d'obtenir du $Na_2La_2O(BO_3)_2$. Après fusion du mélange, les auteurs de [103] ont obtenu ce dernier ainsi qu'un autre composé qui s'est avéré cristalliser dans le groupe d'espace $P\bar{6}2m$: $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$. Ce matériau possède des paramètres de maille assez proches ($a = 8,9033(3)\text{\AA}$ et $c = 8,7131(3)\text{\AA}$), et présente une structure lamellaire le long l'axe \vec{c} (Figure 1.35 haut). La structure présente trois type de groupements borates $(BO_3)^{3-}$.

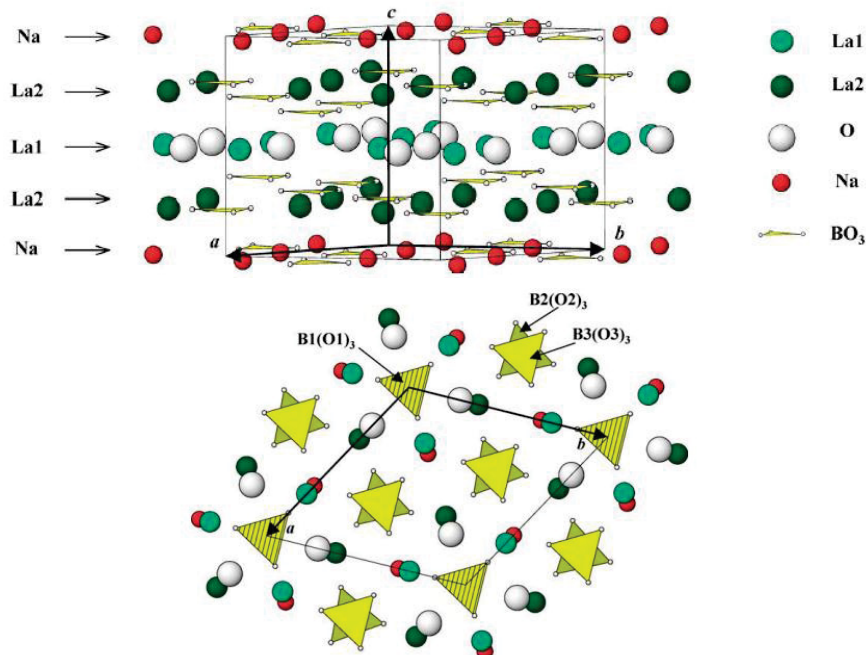


Figure 1.35 : Représentation structurale d'une maille de $\text{Na}_3\text{La}_9\text{O}_3(\text{BO}_3)_8$ (haut), et représentation des trois types de groupements borates présents dans la structure (bas). D'après [103].

Afin de procéder à la croissance par la méthode TSSG, plusieurs systèmes de flux ont été testés par les auteurs de [104, 105] : Na_2CO_3 , H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3$, NaF , $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{NaF}$ et $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{NaF} - \text{LiF}$. En comparant la volatilité des différents systèmes et la coloration due à certaines impuretés, les mêmes auteurs dans [106] ont réussi à obtenir un très bon cristal à partir d'un flux $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{NaF}$ et d'un germe orienté [210] (voir Figure 1.36).

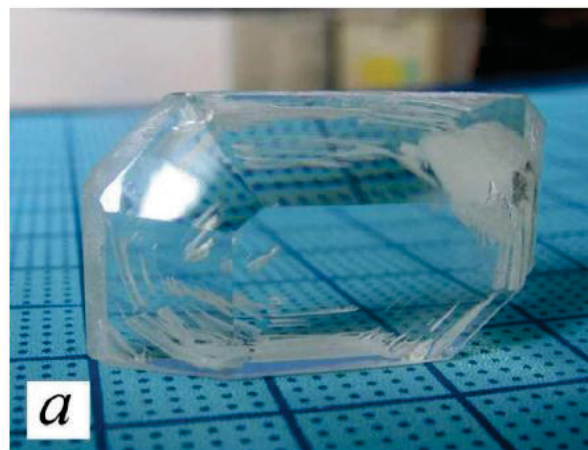


Figure 1.36 : Monocristal de $\text{Na}_3\text{La}_9\text{O}_3(\text{BO}_3)_8$ obtenu par croissance TSSG à partir d'un flux $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{NaF}$ avec un germe orienté [210]. D'après [106].

Les propriétés optiques du matériau ont alors pu être caractérisées, et l'unique coefficient non nul du tenseur de susceptibilité a été mesuré par la technique des franges de Maker. On a $d_{22} = 2,31\text{pm/V}$ ce qui est assez élevé, et prometteur pour les performances de doublage de fréquence (Tableau 1.5 page 73). Ainsi, un rendement de conversion de GSH de 18,3% a été obtenu pour un échantillon de 2,7mm de long taillé pour l'accord de phase de type I à 800nm, et pompé par un laser *Ti:Sa*. Pour la GSH à 1064nm, un échantillon de 7mm de long a été comparé à un échantillon de *LBO* de même longueur (tous deux non

traités anti-reflets), et les performances du $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ sont meilleures ($\kappa_{GSH} = 58,3\%$ contre $21,5\%$).

L'unique expérience d'auto-doublage de fréquence a été réalisée par les mêmes auteurs [107] dans un échantillon dopé Nd^{3+} (0,8% dans un cristal de 20mm de long et taillé en condition d'accord de phase, mais sans traitement de surface), et le coefficient de ségrégation des ions Nd^{3+} a été estimé à 0,55. Une diode laser $AlGaAs$ à 808nm (NA 0,22, $\varnothing = 125\mu m$) a été utilisée dans une cavité concave de 30cm, avec un miroir de sortie HT à 530nm. Seulement 29mW de vert ont été obtenus pour 1,08W de pompe (Tableau 1.7 page 75). Ce résultat modeste peut s'expliquer premièrement par une non-optimisation de l'expérience (longueur du cristal et concentration en ion néodyme, transmission des miroirs, longueur de cavité, doublets de focalisation...), mais tient sans doute plutôt à la très grande valeur de l'angle de walk-off du matériau (estimé à environ $2,9^\circ$, soit quasiment aussi grand que celui du BBO ; Tableau 1.4 page 72). Il n'existe pas d'articles mentionnant le dopage ytterbium, mais compte-tenu du nombre de sites d'occupation possibles par les ions terre rare (déterminés à 4 dans le cas de l'ion Eu^{3+} [108]), on peut s'attendre à des bandes d'émission très larges, ce qui n'est pas souhaitable pour l'auto-doublage de fréquence.

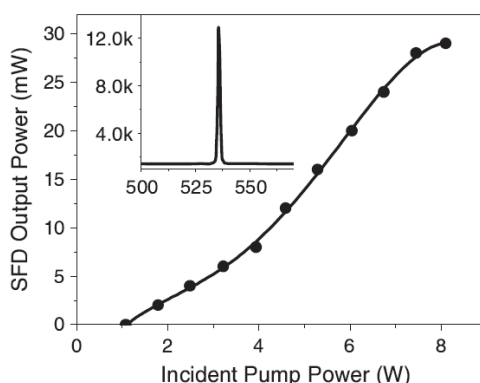


Figure 1.37 : Performances d'auto-doublage de fréquence obtenus dans un cristal de $Na_3La_9O_3(BO_3)_8:Nd^{3+}$ (0,8%) par [107]. La puissance indiquée est une puissance moyenne obtenue à partir d'un laser pulsé (durée de l'impulsion de 25ps, et fréquence de répétition 10Hz).

1.6.6 $LaBGeO_5$.

Synthétisé par réaction à l'état solide en 1988 [109], $LaBGeO_5$ présente un comportement congruent à la fusion ($1200^\circ C$ [110]), ce qui encourage Kaminskiï et al. [111] à étudier le matériau pur et dopé Nd^{3+} et Pr^{3+} (Tableau 1.4 page 72). La croissance est faite par la technique Czochralski, et les auteurs soulignent des difficultés de croissance dues à la viscosité du mélange et à la volatilité de l'oxyde de bore. Cependant, aucune photo ne témoigne de la qualité du cristal, qui est annoncée comme excellente dans le cas du matériau non dopé et « bonne » pour les échantillons dopés. Dans la mesure où l'ion terre rare occupe l'unique site du lanthane (permettant *a priori* des raies d'émission fines), un coefficient de ségrégation très proche de l'unité a été obtenu pour le matériau dopé néodyme. Cela s'explique premièrement par la faible différence de rayons ioniques entre les deux ions de terre rare, mais aussi par l'existence du composé $NdBGeO_5$, permettant ainsi une solution solide complète de type $La_{1-x}Nd_xBGeO_5$. Conformément à [109], Kaminskiï et al. obtiennent un groupe d'espace $P3_1$ et les paramètres de mailles $a = 7,020(5)\text{\AA}$ et $c = 6,879(4)\text{\AA}$. Cependant, dans le cas du dopage ytterbium, il est annoncé que seules des concentrations inférieures au pourcent peuvent donner des cristaux de bonne qualité. Cela s'explique par le fait que, pour

les ions de terre rare de petites tailles, le composé $LnBGeO_5$ ne cristallise plus dans le système trigonal, mais dans le système monoclinique [109].

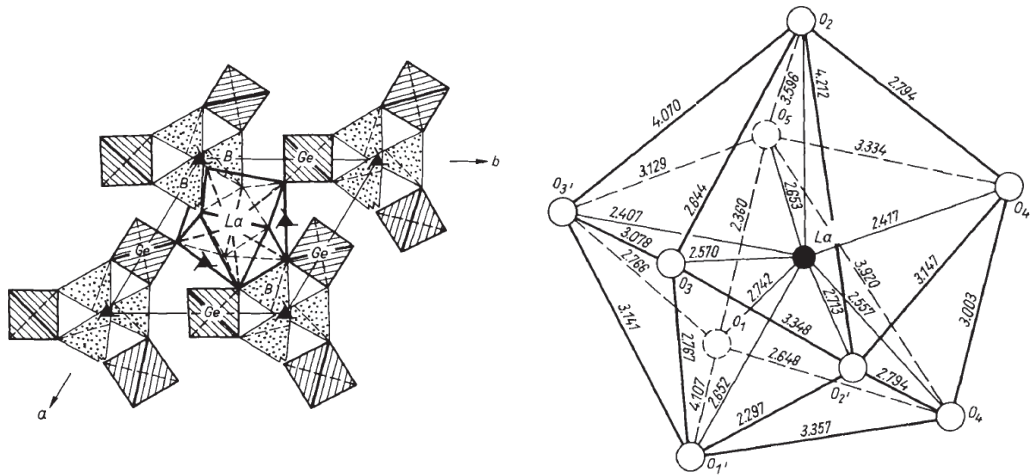


Figure 1.38 : Représentation structurale dans le plan (ab) d'une maille de $LaBGeO_5$ avec les différents polyèdres de coordination (gauche). À droite, on retrouve le polyèdre de LaO_9 avec les principales distances interatomiques en Å.

Les indices de réfraction du matériau ont été mesurés par Kaminskiï, et les d_{il} mesurés par la technique de Wedge décrite en [112] et [113]. Les valeurs obtenues sont assez faibles ($d_{eff} \approx 0,3pm/V$ pour la GSH à $1048nm$, ce qui correspond à la longueur d'onde d'émission laser observée par les auteurs). D'autres propriétés non linéaires comme les valeurs d'acceptances et de walk-off ont été calculées par Capmany [114], et sont reportées dans le Tableau 1.5 page 73. On peut citer un angle de walk-off quasiment trois fois plus grand que celui du LBO ($\rho_{LBO} = 0,4^\circ$) et une acceptance angulaire inférieure de moitié environ ($\Delta\theta.L_{LBO} = 0,19^\circ.cm$). Tout cela limite fortement les performances de doublage et d'auto-doublage de fréquence du matériau, qui sont reportées à la Figure 1.39. Pour cette expérience d'auto-doublage de fréquence [115], un cristal dopé $1,4\%at Nd^{3+}$, taillé en condition d'accord de phase de type I à $1048nm$ et de longueur $4mm$, a été placé dans une cavité plan-concave de $10cm$ de long (miroir de sortie HT à $530nm$), et a été pompé par un laser $Sa:Ti$. Le rendement maximum de conversion obtenu est alors de $0,016\%$ (Tableau 1.7 page 75).

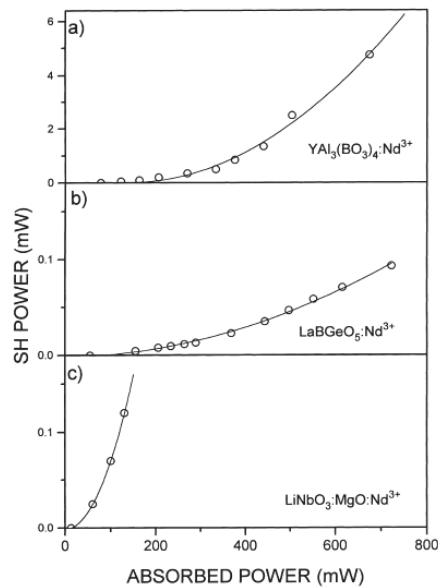


Figure 1.39 : Performances d'auto-doublage de fréquence pour un cristal dopé Nd^{3+} ($1,4\%at$) $LaBGeO_5$ publié dans [115].

Plus récemment, le matériau a aussi été étudié pour ses propriétés ferroélectriques ($T_{curie} = 530^{\circ}\text{C}$), dans le but de réaliser des échantillons périodiquement inversés afin de générer de l'UV directement à partir d'une source dans le rouge [116]. Il n'existe pas, à ce jour, de publications sur l'auto-doublage pour le matériau périodiquement inversé.

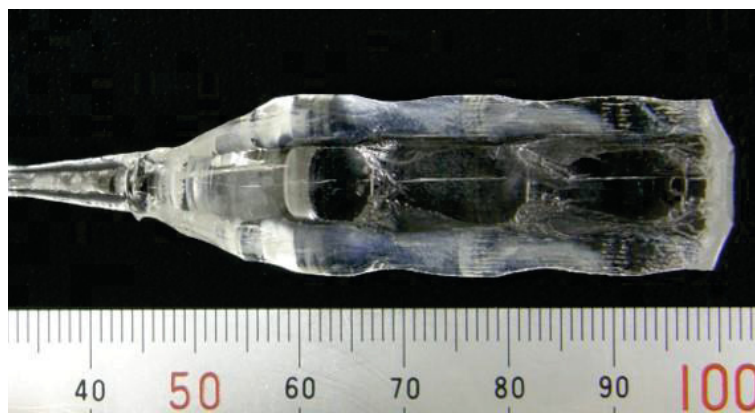


Figure 1.40 : Cristal de LaBGeO_5 de la société *Oxide Corporation* (auteurs de [116]).

1.6.7 BaCaBO_3F .

C'est Keszler en 1994 [117] qui publie pour la première fois les résultats de croissance sur le composé oxyfluorure BaCaBO_3F (BCBF) à fusion congruente. Le BCBF a été relativement peu étudié jusqu'à récemment au vu du nombre de publications parues : quatre sur le matériau non dopé [118, 119, 120, 121], une sur le matériau dopé Nd^{3+} [15], et une seule sur le matériau dopé Yb^{3+} [14]. On peut aussi citer Zhao et al. [122] qui ont étudié les propriétés spectroscopiques de l'ion Tm^{3+} dans cette matrice. Enfin, Sun et al. [123] se sont intéressés au matériau dopé Eu^{3+} (réactions à l'état solide uniquement), afin d'étudier l'influence de la compensation de charge par un ion alcalin (Na^+ , Li^+ , K^+) et de la concentration en ion europium sur les propriétés lumineuses de ce dernier.

Le BCBF présente une structure assez complexe pour laquelle deux modèles ont été proposés. En effet, jusqu'à très récemment encore [121] le matériau était supposé cristalliser dans le système hexagonal avec le groupe d'espace $P\bar{6}2m$ [117, 120]. R.K. Li [121] émet en fait l'hypothèse d'une sur-structure complexe de groupe d'espace $R3$ existant à température ambiante, tandis que le matériau adopte la structure $P\bar{6}2m$ au-delà de 242°C . Cette sur-structure présente des paramètres de maille triplés par rapport à la description « haute température », et possède donc un nombre de groupement formulaire beaucoup plus important (81 pour la structure $R3$ contre 3 pour la structure $P\bar{6}2m$). R.K. Li se base sur des études de diffraction en température (monocristaux broyés), et il remarque un léger changement de pente de l'évolution du paramètre de maille c vers 250°C comme indiqué en Figure 1.41 droite, associé à une transformation de phase réversible du second ordre (attribuée à un réarrangement des groupements $(\text{BO}_3)^{3-}$) comme le montre les thermogrammes à la Figure 1.41 gauche.

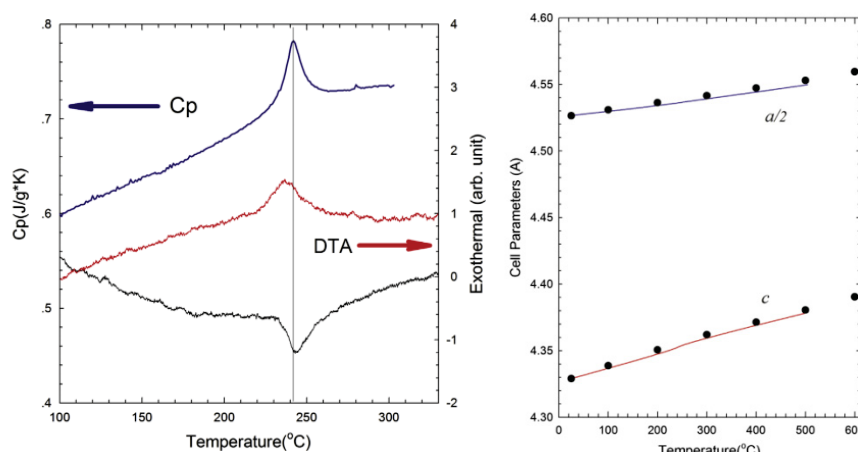


Figure 1.41 : Chaleur spécifique et analyse thermique différentielle (gauche), et évolution des paramètres de mailles en fonction de la température pour le BCBF (droite) [121].

Du point de vue de sa cristallogénèse, le matériau présente une fusion congruente et peut donc être obtenu par la méthode Czochralski. Pour le matériau non dopé, des essais de croissance en four résistif (méthode Kyropoulos sans translation du germe orienté [001]) [118] ont donné des cristaux de plutôt bonne qualité, mais présentant des inclusions (non explicitées), tandis que la croissance par Czochralski dans [120] donne un cristal de bonne qualité. Néanmoins le meilleur cristal obtenu est celui de [121], pour lequel une croissance en flux NaF a été envisagée (avec translation du germe orienté [001]). Ces différents cristaux sont présentés en Figure 1.42 ci-dessous.

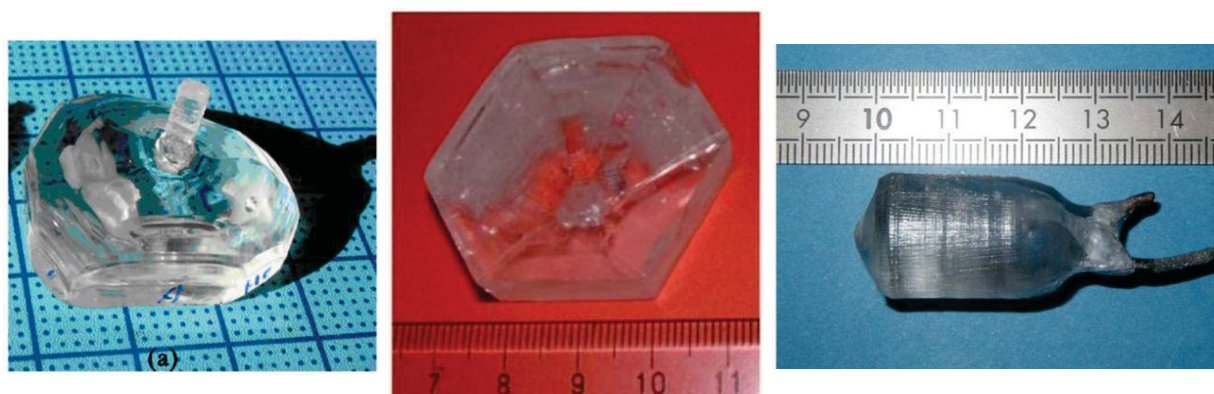


Figure 1.42 : Monocristaux de $BaCaBO_3F$ obtenus par flux (gauche, [121]), Kyropoulos (milieu [118]) et Czochralski (droite [120]).

Néanmoins dès lors que l'on dope le matériau par des ions luminescents, la croissance est plus délicate. Dans le cas du dopage ytterbium, Schaeffers [14] reporte des défauts diffusants visibles à l'œil nu (cependant aucune photo n'a été publiée) et Xu [19] n'a pas réussi à obtenir de monocristal (Figure 1.43). Cela peut être expliqué par la différence de charge entre l'ion dopant et l'ion d'accueil (Ca^{2+}). C'est pourquoi dans le cas du dopage néodyme, les auteurs de [15] ont envisagé un co-dopage avec des ions sodium pour une croissance Czochralski. Malgré la présence de fissures, ils ont pu extraire des pièces pour procéder à des études spectroscopiques (aucune photo publiée ici aussi).



Figure 1.43 : Croissance Czochralski du $BaCaBO_3F$ dopé Yb^{3+} (5% at dans le bain) [19]

En raison des problèmes de croissance énoncés ci-dessus, très peu de données sur les performances lasers ou d'auto-doublage existent. Les principaux coefficients non nuls du tenseur de susceptibilité ont été mesurés [119, 121], et il en ressort que l'efficacité non linéaire du matériau est supposé être semblable à celle du KDP ($d_{eff} = 0,23 pm/V$ à $1064 nm$). L'avantage éventuel de ce matériau tient plutôt au fait qu'un seul type de site d'insertion des ions terres rares est *a priori* possible. De plus, les sections efficaces d'absorption et d'émission sont assez élevées (voir Chapitre 3 sections 3.3.3.1.1 page 206 et 3.3.3.2.1 page 210).

1.6.8 Famille des oxoborates de terre rare et de calcium : $LnCa_4O(BO_3)_3$ ($LnCOB$).

Le premier représentant de la famille des oxoborates de terre rare et de calcium à avoir été obtenu au début des années 90 [124] est $SmCOB$. La croissance se fait alors à l'aide d'un flux à base de PbO et le composé obtenu est présenté comme $Sm_2Ca_8O_2(BO_3)_6$. L'année suivante, Norrestam [125] synthétise les différents composés de cette famille par réaction à l'état solide et confirme la structure trouvée par Khamaganova et al. [124]. Les auteurs de [125] établissent le comportement congruent pour les composés avec $Ln = La, Nd, Sm, Gd, Er, Y$, et décrivent la structure comme analogue à celle du $Ca_5F(BO_3)_3$ en faisant le remplacement $Ca^{2+} + F^- \rightarrow Ln^{3+} + O^{2-}$. Plusieurs représentants ont alors été synthétisés à l'aide de flux PbO [126, 127], et les auteurs de [126] notent un désordre statistique plus important entre Ca et Ln lorsque la taille du cation Ln^{3+} diminue.

Cette famille de matériau a connu un véritable essor lorsque la croissance par la méthode Czochralski a permis d'obtenir des monocristaux de grande dimension pour $GdCOB$ [128] et $YCOB$ [129]. Les autres composés à base de La [130], Pr [131], Nd [131], Sm [132], Eu [133], Dy [131], Ho [131] ont aussi pu être obtenus par la méthode Czochralski, tandis que les composés à base d' Yb et de Lu [134] présentent un caractère non congruent à la fusion, et sont donc élaborés par flux. La cristallogenèse est aujourd'hui plutôt maîtrisée, et des cristaux jusqu'à 4 pouces de diamètre [43] peuvent être élaborés avec une bonne qualité optique. D'autres auteurs [135] ont utilisé la méthode Bridgman, et leurs analyses effectuées sur un échantillon de dimensions $63 \times 68 \times 20 mm^3$ mettent en avant une très bonne homogénéité et qualité du cristal, *a priori* meilleures que celles obtenues par la méthode Czochralski pour les échantillons de grandes dimensions.



Figure 1.44 : Cristaux de $YCOB$ obtenus par la méthode Czochralski (haut, [43]) et par la méthode Bridgman (bas, [135]).

Les composés $LnCOB$ cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique Cm . La Figure 1.45 ci-dessous représente une maille du composé $GdCOB$ ainsi que les différents polyèdres de coordination. Dans cette structure, les ions Ln^{3+} sont entourés de six oxygènes, formant ainsi des octaèdres légèrement distordus qui sont tous orientés le long de l'axe \vec{c} . Les groupements $(BO_3)^{3-}$, sont isolés dans la matrice, et forment des chaînes en zigzag le long de l'axe \vec{b} (Figure 1.46). Alors que le polyèdre de coordination du site $Ca(1)$ (Figure 1.45) est un octaèdre légèrement distordu, le site $Ca(2)$ présente une coordinence de 8 [136].

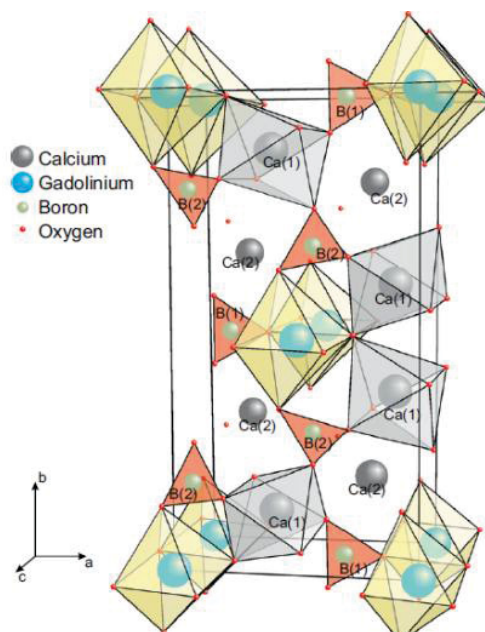


Figure 1.45 : Représentation structurale d'une maille de $GdCOB$. Les polyèdres de gadolinium sont représentés en jaune pâle, ceux de calcium en gris clair et les groupements borates en orange. Les polyèdres pour le deuxième site du calcium ($Ca(2)$) ne sont pas représentés [136].

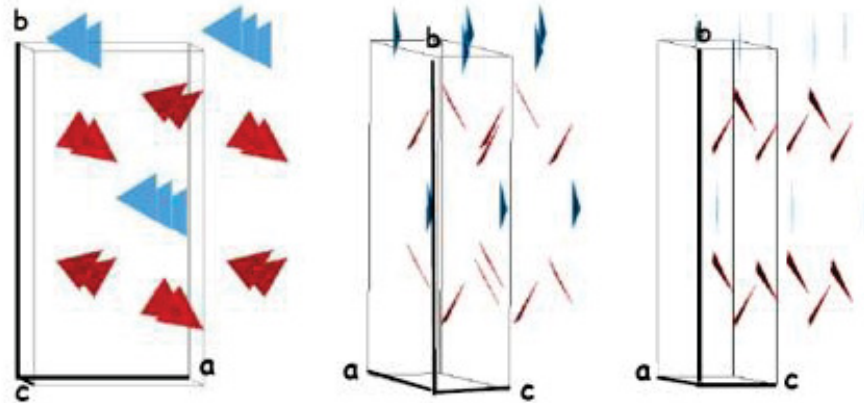


Figure 1.46 : Orientation des différents groupements borates (triangles) dans la structure *GdCOB* [19].

L'ion ytterbium dans cette matrice présente des raies d'émission larges, et les valeurs de section efficace d'émission sont relativement proches entre les différentes polarisations au-delà de 1060nm comme le montre la Figure 1.47 ci-dessous [137]. Ainsi, aussi bien la longueur d'onde laser que son état de polarisation pourraient fluctuer en fonction des pertes de la cavité, comme le montre les auteurs de [138] pour un cristal de *YCOB:Yb* et les auteurs de [139] pour un cristal de *LaCOB:Yb* (Figure 1.48 ; Tableau 1.6 page 74).

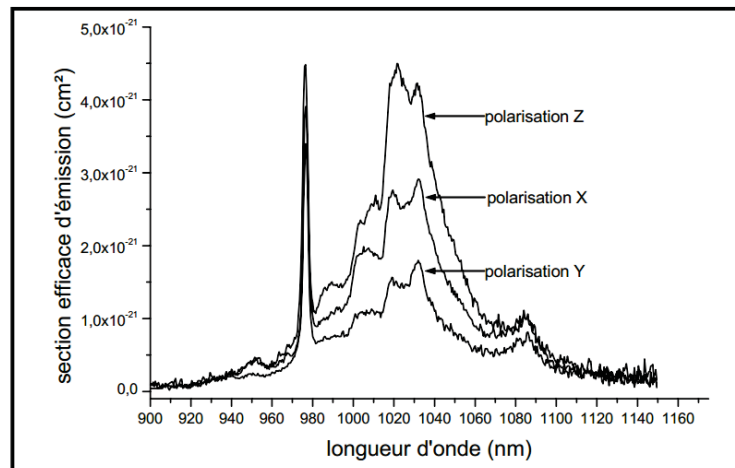


Figure 1.47 : Sections efficaces d'émission d'un échantillon de *YCOB:Yb*. Issu de [137].

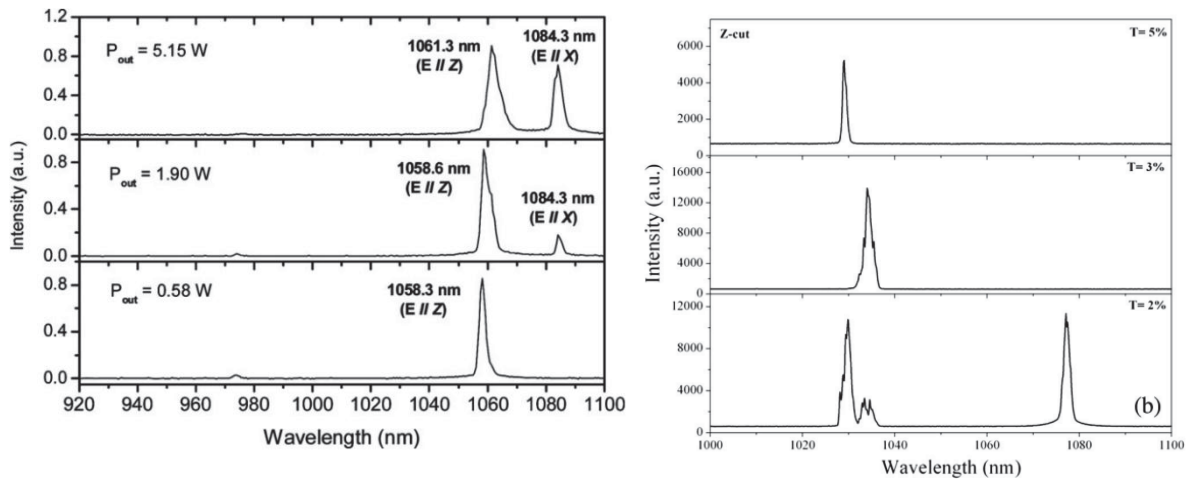


Figure 1.48 : À gauche, comparaison du spectre d'émission laser infra-rouge d'un échantillon de $YCOB:Yb$ taillé selon \vec{Y} pour différentes puissances de sortie obtenues avec une transmission du miroir de sortie de 1% à $1064nm$ [138]. À droite, comparaison des spectres d'émission laser infra-rouge d'un échantillon de $LaCOB:Yb$ taillé selon \vec{Z} , pour différentes transmission du miroir de sortie [139].

Ce faisant, les premières études menées dans notre laboratoire ont montré que l'auto-doublage de fréquence est assez instable, ce qui explique le très peu de résultats obtenus à ce jour en régime continu. Xu en 2007 dans [19] a obtenu $43mW$ de laser vert pour $1,4W$ de puissance absorbée, dans un échantillon taillé en accord de phase dans le plan ZX pour la GSH à $1076nm$ (Tableau 1.7 page 75). La longueur d'onde du rayonnement doublé est de $544nm$, et le pompage se fait par un laser $Sa:Ti$. Aucun autre résultat ne fait mention du dopage à l'ytterbium pour l'auto-doublage de fréquence en régime continu.

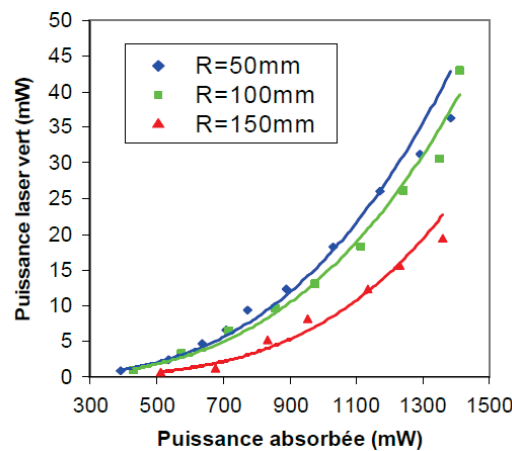


Figure 1.49 : Performances d'auto-doublage obtenues avec différents rayons de courbure pour un même échantillon de $YCOB:Yb(13\%at)$, taillé pour l'accord de phase à $1076nm$ dans le plan ZX [19].

Dans le cas du dopage à l'ion néodyme, de bien meilleures performances ont été obtenues récemment par Wang et al. [140, 141] dans un cristal de $GdCOB$ (Figure 1.50 droite). En utilisant un échantillon dopé 8% néodyme de $3x3x8mm^3$ et taillé pour l'accord de phase à $1091nm$ en dehors des plans principaux $((\theta, \varphi) = (66,38^\circ, 134,48^\circ))$, ils ont obtenu $1,35W$ de vert pour $7,94W$ de puissance absorbée, puis $3,01W$ de vert pour $14,56W$ de puissance absorbée (pompage par diode laser à $808nm$; Tableau 1.7 page 75). On peut noter cependant que les miroirs ont été directement déposés sur le cristal (formant ainsi une cavité laser plan), et que le mode laser obtenu est de qualité moyenne ($M^2 = 4,6$). Des résultats comparables ($1,07W$ de vert à $530nm$ pour $14,3W$ de pompe à $810nm$) ont été obtenus par S.F. Wang [142] avec un échantillon de $YCOB$ dopé 5%at néodyme et de dimensions $3x3x12mm^3$ (miroirs déposés

sur les faces du cristal et pompage par diode laser à 810nm , mais les conditions d'accord de phase ne sont pas précisées !).

La principale raison des meilleures performances obtenues dans le cas du dopage Nd , malgré une légère réabsorption du laser vert par l'ion néodyme, vient du spectre d'émission de cet ion dans la matrice qui présente des raies plus fines, et une anisotropie beaucoup plus marquée que dans le cas de l'ion Yb^{3+} , comme le montre la Figure 1.50 gauche.

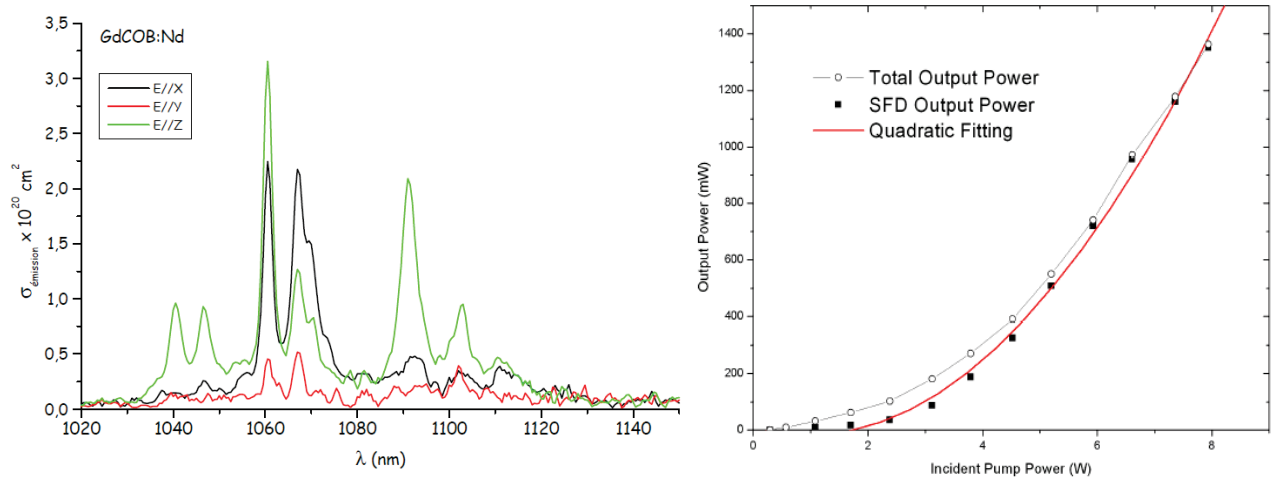


Figure 1.50 : Sections efficaces d'émission en lumière polarisée d'un échantillon de $GdCOB:Nd$ (gauche, [161]), et performances d'auto-doublage de fréquence obtenues dans [140] (droite).

1.7 Conclusion du Chapitre 1.

Après avoir présenté quelques exemples d'applications de système laser émettant dans la gamme de longueur d'onde du vert dans le premier volet de chapitre, nous nous sommes intéressés à l'émission laser fondamentale dans le proche infra-rouge (autour d' $1\mu\text{m}$) amenée à être doublée en fréquence. Nous avons rappelé les propriétés spectroscopiques des ions lanthanide, et en particulier celles de l'ion Yb^{3+} , puis nous avons défini certains paramètres physiques permettant de comparer les différents milieux amplificateurs.

Nous nous sommes alors efforcés d'explicitier dans le troisième volet de ce chapitre les principes fondamentaux liés à l'optique non linéaire, en se concentrant plus particulièrement sur les effets quadratiques qui sont responsables de l'émission de lumière visible à partir d'une source émettant dans l'infra-rouge. Une liste de paramètres pertinents pour le choix du milieu non linéaire a alors été établie.

Le quatrième volet de ce chapitre se concentre sur la cristallogenèse, et plus particulièrement sur la technique de croissance cristalline par la méthode Czochralski qui a été utilisée au cours de ce travail de thèse, afin de synthétiser différents monocristaux détaillés dans le Chapitre 2.

Enfin, dans le cinquième volet de chapitre, nous avons fait un état de l'art des principales matrices borates pour lesquelles des propriétés laser ont été démontrées sur des échantillons massifs.

Chapitre 1 : Quelques considérations théoriques.

Matériau	Coefficient de ségrégation	Méthode de croissance (Température de liquides)	Groupe d'espace (Type de cristal)	Hygroscopie	Qualité cristalline	Conductivité Thermique $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	Seuil de dommage
$YAl_3(BO_3)_4$ [143]	$k_{Yb^{3+}} = 0,7$ [143]	Flux $K_2Mo_3O_{10} - B_2O_3$ (1040°C)	$R32$ (uniaxe négatif)	Non	Bonne malgré une coloration légèrement jaune	3 – 4 [144]	1,3 $GW \cdot cm^{-2}$ (@532nm, pulse) [145]
$LiNbO_3 : MgO$ [79, 80]	$k_{Yb^{3+}} = 0,8$ [146]	Czoehrlski (1220°C)	$R3c$ (uniaxe négatif)	Non	Non renseignée	5,62 [147]	14 $GW \cdot cm^{-2}$ (@1053nm, 1ns pulse) [147]
$Ba_2NaNb_5O_{15}$ [93]	$k_{Nd^{3+}} \sim 1$ [93]	Czoehrlski (1450°C)	$Cmm2$ (biaxe négatif)	Non	Non renseignée	3,5	
$La_2CaB_{10}O_{19}$	$k_{Nd^{3+}} \sim 0,55$ [99]	Flux $CaO - Li_2O - B_2O_3$ (973°C)	$C2$ (biaxe négatif)	Non	Bonne	5,55 selon [100] 5,68 selon [010] 3,87 selon [001] [96]	11,5 GW / cm^2 8ns 1064nm (YAG:Nd) [96]
$BaCaBO_3F$ [14]	$k_{Yb^{3+}} = 1,64$ [14]	Czoehrlski (1083°C)	$P62m/R3$ (uniaxe négatif)	Non	Fissures Centres diffusants		
$LaBGeO_5$ [111]	$k_{Nd^{3+}} \sim 1$ [115]	Czoehrlski (1200°C)	$P3_1$ (uniaxe positif)	Non	Bonne		
$Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ [104]	$k_{Nd^{3+}} = 0,55$ [107]	Flux $Na_2O - B_2O_3 - NaF$ (1145°C)	$P62m$ (uniaxe négatif)	Non	Bonne		
$Ca_4YO(BO_3)_3$ [19]	$k_{Yb^{3+}} = 0,87$	Czoehrlski (1510°C)	Cm (biaxe négatif)	Non	Bonne	2,60 selon [100] 2,33 selon [010] 3,01 selon [001] [148]	
$Ca_4GdO(BO_3)_3$ [140]	$k_{Nd^{3+}} = 0,88$ [149]	Czoehrlski (1490°C)	Cm (biaxe négatif)	Non	Bonne	2,54 selon [100] 1,32 selon [010] 2,06 selon [001] [150]	1 GW / cm^2 7ns 532nm (GSH d'un YAG:Nd) [156]

Tableau 1.4 : Données physico-chimiques des principales matrices pour l'auto-doublage de fréquence.

Matériau	Domaine de transparence (nm)	Δn à 1064 nm et 532 nm	$(\theta_{PM}, \varphi_{PM})$ GSH Type I	ρ (°)	$\Delta\theta.L$ (° cm)	$\Delta\lambda.L$ (nm. cm)	$\Delta T.L$ (°C. cm)	d_{eff} (pm/V)
$YAl_3(BO_3)_4$	160 – 2200 [58]	0,066 0,076 [151]	(31°, 0°) [151]	~2,01 [151]	0,078 [65]	1,23 [65]	28 [65]	~1,4 [65]
$LiNbO_3:MgO$	330 – 5500 [152]	0,080 0,093 [152]	(83°, 0°) [80]	0,25° [80]	0,31° [153]	*	0,7 [153]	5,6 [80]
$Ba_2NaNb_5O_{15}$	350 – 5600 [93]	0,090 0,090 [93]	(75°, 0°) [89]	2,10 [89]	0,161 [89]	*	0,5 [89]	13,2 [93]
$La_2CaB_{10}O_{19}$	180 – 3300 [96]	0,053 0,057 [96]	(36,3°, 0°) [99]	1,82 [154]	0,060° [154]	*		1,05 [96]
$BaCaBO_3F$	220 – ? [120]	0,047 0,050 [120]	(37,9°, 30°) [120]	1,3° [120]	0,079° [120]	*		0,26 [14]
$LaBGeO_5$	190 – 4500 [111]	0,038 0,040 [111]	(54°, 0°) [114]	1,15 [114]	0,084 [114]	*	10,08 [114]	0,296 [114]
$Na_3La_9O_3(BO_3)_8$	270 – 2100 [104]	0,085 0,092 [104]	(34°, 30°) [104]	2,52 [106]	0,035° [106]	*		1,90 [106]
$Ca_4YO(BO_3)_3$	220 – 3500 [155]	0,041 0,044 [19]	(32,5°, 0°) [19]	1,23° [19]	0,062° [19]	1,19° [19]	112° [19]	1° [19]
$Ca_4GdO(BO_3)_3$	320 – 2600 [156]	0,033 0,035 [156]	(66,8°, 132,6°) [157]	0,89 [157]	0,050 [157]	1,09° [157]	34° [157]	2,1 [157]

Tableau 1.5 : Propriétés optiques linéaires et non linéaires des principales matrices pour l'auto-doublage de fréquence. * signifie que les valeurs ont été obtenues par calcul à partir des indices de réfraction en utilisant le logiciel SNLO.

Chapitre 1 : Quelques considérations théoriques.

Matériau	Taille (mm ³)	Concentration en ion dopant	Caractéristique du pompage	Miroir de sortie	σ_{abs} (cm ²) pour λ_{pompe}	σ_{em} (cm ²) pour λ_{laser}	λ_{laser} (nm) FWHM (nm)	Rendement différentiel (%)	τ_{exp} (ms) τ_{rad} (ms)
$YAl_3(BO_3)_4$ [59]	3x3x3	10% at. Yb	$InGaAs@977nm$ NA = 0,16 $\phi = 400\mu m$	HR@977nm 4%T@1040nm $R_c = 10cm$	$4,5 \times 10^{-20}$ [143]	$1,0 \times 10^{-20}$ [143]	1040nm 4nm	48%	0,68 [143]
$LiNbO_3:MgO$ [80]	4x4x4 (traitement AR)	1,03% at. Yb	$Sa:Ti@954nm$ (waist=30 μm)	0,6% T@1064nm $R_c = 10cm$	$1,2 \times 10^{-20}$	$5,43 \times 10^{-21}$	1063,9nm 3,4nm	62%	0,63 0,54 [158]
$Ba_2NaNb_5O_{15}$	20(c)x6x4	0,3% at. Nd	$Sa:Ti@800nm$	1% T@1064nm $R_c = 10cm$	$2,8 \times 10^{-20}$ [90]	2×10^{-20} [90]	1061 nm	20%	0,18 0,18 [90]
$La_2CaB_{10}O_{19}$ [99]	8,5 mm de long	3,6% at. Nd	Diode laser accordable pompée par un YAG:Nd double @731nm/745,6nm (pulse 8ns, waist=170 μm)		$1,47 \times 10^{-20}$ $0,69 \times 10^{-20}$ [159]	$7,5 \times 10^{-20}$	1051nm et 1067nm		0,09 et 0,04 0,34
$BaCaBO_3F$ [14]	1 mm de long	3% at. Yb	$Sa:Ti@912nm$	3%T @1034nm $R_c = 10cm$	$1,1 \times 10^{-20}$	$1,3 \times 10^{-20}$	1034 nm	38%	1,17 0,42 [19]
$LaBGeO_5$ [115]	4x1x1	1,4% at Nd	$Sa:Ti@798,4nm$ waist=50 μm	6%T@1040 nm $R_c = 10cm$	$2,36 \times 10^{-20}$	$11,3 \times 10^{-20}$	1049 nm 2 – 3 nm	57%	0,31 0,28
$Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ [107]	5x5x20	0,8% at Nd	$AlGaAs@808nm$ NA = 0,22 $\phi = 125\mu m$ (waist=100 μm)	1.6%T@1072 nm $R_c = \infty$			1072 nm	16,2%	
$Ca_4YO(BO_3)_3$ [19]	5x5x3 (traitement AR)	13% at. Yb	$Sa:Ti@976nm$	1.2%@1064nm $R_c = 10cm$	$1,5 \times 10^{-20}$	$0,84 \times 10^{-21}$	1084 nm	57%	2,19 2,17
$Ca_4GdO(BO_3)_3$ [160]	9x9x9	4% at. Nd	$Sa:Ti@811nm$	2%T@1064 nm $R_c = \infty$	$\sim 2,8 \times 10^{-20}$ [161]	$\sim 2,5 \times 10^{-20}$ [161]	1060 nm	45%	0,09 0,66 [161]

Tableau 1.6 : Performances lasers autour de 1 μm des principales matrices pour l'auto-doublage de fréquence.

Matériau	Taille (mm ³)	Concentration en ion dopant (% at)	Caractéristiques du pompage	Miroir de sortie	λ_{SHG} (nm) $FWHM$ (nm)	Rendement de conversion (%)
$YAl_3(BO_3)_4$ [59]	3x3x3	10% at. Yb	$InGaAs@977\text{ nm}$ $NA = 0,16$ $\phi = 400\mu\text{m}$	HR@1040nm 80% T@520nm $R_c = 10\text{ cm}$	520nm 4 – 5nm	20,8%
$LiNbO_3:MgO$ [80]	4x4x4 (traitement AR)	1,03% at. Yb	Sa:Ti@980nm (waist=30μm)	80% T@530nm $R_c = 10\text{ cm}$	531,7nm 1nm	29%
$Ba_2NaNb_5O_{15}$	20(c)x6x4	0,3% at. Nd	Sa:Ti@800nm Diode laser accordable pompée par un YAG: Nd doublé @731nm/745,6nm (pulse 8ns, waist=170μm)	$R_c = 10\text{ cm}$	535,5nm	16,4%
$La_2CaB_{10}O_{19}$ [99]	8,5 mm de long	3,6% at. Nd		HR@1060nm HT @530nm $R_c = 18\text{ cm}$	525,5nm/ 533,5nm	5%
$LaBGeO_5$ [115]	4x1x1	1,4% at Nd	Sa: Ti@798 nm waist=50μm	0,36%T@ 1040 nm 50%T@ 520 nm $R_c = 10\text{ cm}$	524nm	0,016%
$Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ [107]	5x5x20	0,8% at Nd	$AlGaAs@808\text{ nm}$ $NA = 0,22$ $\phi = 125\mu\text{m}$ (waist=100μm)	HR@1072 nm HT@536 nm $R_c = 10\text{ cm}$	536nm	0,03%
$Ca_4YO(BO_3)_3$ [19]	5x5x3 (traitement AR)	13%at Yb	Sa: Ti@976 nm	HR@980 – 1130 nm HT@500 – 550 nm $R_c = 10\text{ cm}$	544nm	0,03%
$Ca_4GdO(BO_3)_3$ [140]	3x3x8 (miroirs déposés)	8% at. Nd	$AlGaAs@808\text{ nm}$ $NA = 0,22$ $\phi = 100\mu\text{m}$	HR@808 nm et 1060 – 1091 nm HT@530 – 545 nm $R_c = \infty$	545nm	17%

Tableau 1.7 : Expériences d'auto-doublage de fréquence pour les principales matrices comparées.

Bibliographie du Chapitre 1

- [1] Modèles PL 520 ou PL 515 disponibles chez Osram *Opto Semiconductors*.
- [2] Y. Enya, Y. Yoshizumi, T. Kyono, K. Akita, M. Ueno, M. Adachi, T. Sumitomo, S. Tokuyama, T. Ikegami, K. Koji, and T. Nakamura, "531 nm green lasing of InGaN based laser diodes on semi-polar {20-21} free-standing GaN substrates", *Appl. Phys. Exp.*, vol.2 , pp. 082101, 2009.
- [3] J. Liu, C. Wang, S. Zhang, C. Du, J. Lu, J. Wang, H. Chen, Z. Shao, M. Jiang, "Investigation on intracavity second-harmonic generation at $1.06\mu\text{m}$ in $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ by using an end-pumped Nd:YVO_4 laser", *Opt. Comm.*, vol. 182, pp 187–191, 2000.
- [4] B. Ji, X.S. Zheng, Z.P. Cai, H.Y. Xu, F.Q. Jia, "Compact high conversion efficiency Nd:YAG/LBO green laser using unstable V cavity", *Laser Physics*, vol. 22, pp 406-410, 2012.
- [5] X.H. Fu , Y. Che, Y.L. Li, "All-solid-state $\text{Nd:Gd}_{0.18}\text{Y}_{0.82}\text{VO}_4 - \text{LBO}$ green laser at 532nm ", *Laser Physics*, vol. 21, pp 1343-1346, 2011.
- [6] W.E. Glenn and G.J. Dixon, "Bright future projected for lasers in electronic", *Laser Focus World*, vol. 29, pp 73-80, 1993.
- [7] K.V. Chellappan, E. Erden, and Hakan Urey, "Laser-based displays: a review", *Applied Optics*, vol. 49, pp 79-98, 2010.
- [8] L. Scrimali, "Aesthetic earlobe remodeling: my personal experience with an LBO laser at 532nm ", *Journal of cosmetic and laser therapy*, vol. 16, pp 129-131, 2014.
- [9] R. Rai, K. Natarajan, "Laser and light based treatment of acne", *Indian Journal of dermatology venereology & leprology*, vol. 79, pp 300-309, 2013.
- [10] "Recommended values of standard frequencies for applications including the practical realization of the mètre and secondary representations of the definition of the second", *Bureau International des Poids et mesures* (BIPM), 2007.
- [11] A. Einstein, "Zur Quantentheorie der Strahlung", *Physik. Zeitschr.*, vol 18, pp 121-128, 1917.
- [12] B.G Wybourne, "Spectroscopic properties of rare earths", *Interscience Publishers (John Wiley & Sons Inc)*, 1965.
- [13] G.H. Dieke and H.M. Crosswhite, "The Spectra of Doubly and Triply Ionized Rare Earths", *Applied Optics*, vol. 2, pp 675-686, 1963.
- [14] K.I. Schaffers, L.D. DeLoach and S.A. Payne, "Crystal Growth, Frequency Doubling and Infrared Laser Performance of $\text{Yb}^{3+}:\text{BaCaBO}_3\text{F}$ " *IEEE J. of Quant. El.*, vol. 32, pp 741-748, 1996.
- [15] W. Zhao, W. Zhou, M. Song, G. Wang, J Du, H. Yu, J. Chen, "Polarized spectroscopic properties of a potential self-frequency doubling crystal, $\text{Nd}^{3+}:\text{BaCaBO}_3\text{F}$ ", *Optical Materials*, vol. 33, pp 647-654, 2011.
- [16] A. Brenier, C. Tu, M. Qiu, A. Jiang, J. Li and B. Wu, "Spectroscopic properties, self-frequency doubling, and self-sum frequency mixing in $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}^{3+}$ ", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 18, pp 1104-1110, 2001.

- [17] Z. Zhu, J. Li, B. Alain, G. Jia, Z. You, X. Lu, B. Wu, C. Tu, "Growth, spectroscopic and laser properties of Yb^{3+} -doped $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal: a candidate for infrared laser crystal", *Appl. Phys B*, vol. 86, pp 71-75, 2007.
- [18] V.M. Goldschmidt, "Die Gesetze der Krystallochemie", *Die Naturwissenschaften*, vol. 14, pp 477-485, 1926.
V.M. Goldschmidt, "Crystal structure and the types of the chemical bond", *ZEITSCHRIFT FUR ELEKTROCHEMIE UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE*, vol. 34, pp 453-463, 1928.
V.M. Goldschmidt, "Response", *ZEITSCHRIFT FUR KRISTALLOGRAPHIE*, vol. 69, pp 213-214, 1928.
- [19] K. Xu, "Nouveaux matériaux non linéaires pour la conception de dispositifs laser solides émettant dans l'ultra-violet et le vert", Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (PARIS VI), 2007.
- [20] L.D. Deloach, S.A. Payne, L.L. Chase, L.K. Smith, W.L. Kway, W.F. Krupke, "Evaluation of absorption and emission properties of Yb^{3+} doped crystals for laser applications", *IEEE J. of Quant. El.*, vol. 29, pp 1179-1191, 1993.
- [21] R.W. Boyd, "Nonlinear Optics", *San Diego: Academic Press*, 1992.
- [22] M. Born and E. Wolf, "Principles of Optics", *Oxford Pergamon press*, 1965.
- [23] D.A Kleinman, "Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media", *Phys. Rev.*, vol. 126, pp 1977-1979.
- [24] D.A. Roberts, "Simplified characterization of uniaxial and biaxial nonlinear optical crystals: a plea for standardization of nomenclature and conventions", *IEEE J. of Quant. El.*, vol. 28, pp 2057-2074, 1992.
- [25] J.Q. Yao and T.S. Fahlen, "Calculations of optimum phase match parameters for the biaxial crystal KTiOPO_4 ", *J. Appl. Phys.*, vol. 65, pp 65-68, 1984.
- [26] S. Joly, "Etude des distributions angulaires d'absorption et d'auto-doublage de fréquence du cristal biaxe monoclinique $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ dopé avec des ions Nd^{3+} ", Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 2009.
- [27] M. Bass, P.A. Franken, J.F. Ward and G. Weinreich, "Optical rectification", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 9, pp 446-448, 1962.
- [28] M. Tonouchi, "Cutting-edge terahertz technology", *Nature Photonics*, vol. 1, pp 97-105, 2007.
- [29] V.G. Dimitriev, G.G. Gurzadyan and D.N. Nikogosyan, "Handbook of nonlinear optical crystals – Second, Revised and Updated Edition", *Springer Series in Optical Sciences*, pp 23-32, 1997.
- [30] J.A. Giordmaine, "Mixing of light beams in crystals", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 8, pp 19-21, 1962.
- [31] H.E. Bates, "Noncollinear-phase matching effects in lithium niobate", *JOSA*, vol. 61, pp 904-909, 1971.
- [32] D. A. Kleinman, "Nonlinear dielectric polarization in optical media," *Phys. Rev.*, vol. 126, pp. 1977-1979, 1962.
- [33] R. L. Sutherland, "Handbook of nonlinear optics", *Ed. Dekker*, 1996.
- [34] J. Czochralski and W. Garlicka, "Crystallization rate of sodium and the relations between atomic heat of solidification and crystallization rate", *Wiad. Inst. Met. Met.*, vol.3, pp 39-41, 1936.

- [35] J. Czochralski, "Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle", *Z. Phys. Chem.*, vol. 92, pp. 219-221, 1918.
- [36] W.L. Bond, W.P. Mason, H.J. McSkimin, K.M. Olsen, and G.K. Teal, "The Elastic Constants of Germanium Single Crystals", *Phys. Rev.*, vol. 78, pp 176-176, 1950.
- [37] J. Winkler, M. Neubert, J. Rudolph, "A Review of the Automation of the Czochralski Crystal Growth Process", *Acta Physica Polonica A*, vol. 124, pp 181-192, 2013.
- [38] J.A Burton, "Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt. Part II. Experimental", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, pp 1991-1996, 1953.
- [39] F. Dupret, N. Van Den Bogaert, "Handbook of Crystal Growth", *North-Holland*, vol. 2, pp 874-876, 1994.
- [40] V.Nikolov, K. Iliev and P. Peshev, "Relationship between the hydrodynamics in the melt and the shape of the crystal/melt interface during Czochralski growth of oxide single crystals I – Determination of the critical crystal rotation rate from physical simulation data on free and forced convections", *Journal of. Crystal Growth*, vol. 89, pp 313-323, 1988.
- [41] V.Nikolov, K. Iliev and P. Peshev, "Relationship between the hydrodynamics in the melt and the shape of the crystal/melt interface during Czochralski growth of oxide single crystals II – Determination of the critical crystal rotation rate from physical simulation data on growth in presence of simultaneous free and forced convections; comparison with experimental data on crystal growth", *Journal of. Crystal Growth*, vol. 89, pp 324-330, 1988.
- [42] M. Asadian, S.H. Seyedein, M.R. Aboutalebi, A. Maroosi, "Optimization of the parameters affecting the shape and position of crystal–melt interface in YAG single crystal growth", *Journal of. Crystal Growth*, vol. 311, pp 342-348, 2009.
- [43] X. Tu, Y. Zheng, K. Xiong, Y. Shi, E. Shi, "Crystal growth and characterization of 4 in. $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystal", *J. Cryst. Growth*, vol. 401, pp 160–163, 2014.
- [44] K. Petermann, *540. Wilhelm und Else Heraeus Seminar*, loc. Bad Honnef (Allemagne), 2013.
- [45] E. Levin and H. McMurdie, "The System $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 39, pp 99-105, 1949.
- [46] K.H. Hübner, "Über Die Borate $2\text{BaO}.5\text{B}_2\text{O}_3$, Tief- $\text{BaO}. \text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{BaO}. \text{B}_2\text{O}_3$ and $4\text{BaO}. \text{B}_2\text{O}_3$ " *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, vol. 8, pp 335-343, 1969.
- [47] P. Veber, M. Velázquez, V. Jubera, S. Pechev, and O.Viraphong, "Flux growth of Yb^{3+} -doped RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Lu}$) single crystals at half their melting point temperature", *CrystEngComm*, vol. 13, pp 5220-5225, 2011.
- [48] P.W. Bridgman, "Certain Physical Properties of Single Crystals of Tungsten, Antimony, Bismuth, Tellurium, Cadmium, Zinc, and Tin", *Proc. Am. Acad. Arts Sc.*, vol. 60, pp 305-383, 1925.
- [49] D.C. Stockbarger, "The Production of Large Single Crystals of Lithium Fluoride", *Review of Scientific Instruments*, vol. 7, pp 133-136, 1936.
- [50] S. Legrand, "Fabrication de monocristaux de FeCl_2 et d'halogénures divers à l'aide d'un four à gradient et à visée optique", *Journal of Crystal Growth*, vol. 35, pp 208-210, 1976.

- [51] C.T. Chen, "Development of New NLO Crystals in the Borate Series", *Laser Science and Technology, an International Handbook*, vol. 15, Chap. 1, 1993. Ed. by V.S. Letokhov, C.V. Shank, Y.R. Shen, H. Walther (Harwood, Chur, Switzerland 1993).
- [52] A.A. Ballman, "A new series of synthetic borates isostructural with the carbonate mineral huntite," *Am. Mineral.*, vol. 47, pp. 1380–1383, 1962.
- [53] N. I. Leonyuk, "Physico-chemical basis for single crystal growth of anhydrous borates," Moscow St. University, 1985.
- [54] V. Nikolov and P. Peshev, "A new solvent for the growth of $Y_{1-x}Nd_xAl_3(BO_3)_4$ single crystals from high-temperature solutions," *J. Cryst. Growth*, vol. 144, pp. 187–192, 1994.
- [55] H. Liu, J. Li, S.H. Fang, J.Y. Wang, and N. Ye, "Growth of $YAl_3(BO_3)_4$ crystals with tungstate based flux," *Mater. Res. Innov.*, vol. 15, pp. 102–106, 2011.
- [56] N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk, "Growth and characterization of $RM_3(BO_3)_4$ crystals", *Progr. Cryst. Growth Charact.*, vol. 31, pp 179–278, 1995.
- [57] R.D. Shannon and C.T. Prewitt, "Effective ionic radii in oxides and fluorides," *Acta Crystallogr. Sect. B-structural Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. B25, pp 925-945, 1969.
- [58] E. Cavalli, F. Angiuli, I. Kebaïli, M. Dammak, P. Boutinaud, and M. Bettinelli, "Luminescence dynamics of $YAl_3(BO_3)_4:Sm^{3+}$ crystals," *J. Lumin.*, vol. 143, pp. 562–565, 2013.
- [59] P. Dekker, J.M. Dawes, J.A. Piper, Y. Liu, J. Wang, "1.1W CW self-frequency doubled diode-pumped $Yb:YAl_3(BO_3)_4$ laser", *Opt. Comm.*, vol. 195, pp 431-436, 2001.
- [60] S. Ilas, "Élaboration et caractérisation de matériaux non linéaires pour la conception de dispositifs laser émettant dans l'ultraviolet", Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (PARIS VI), 2013.
- [61] N. I. Leonyuk, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater*, vol. 12, pp 554-, 1976.
- [62] G. Aka, N. Viegas, B. Teisseire, A. Kahn-Harari, and J. Godard, "Flux Growth and Characterization of Rare-earth-doped Non-linear Huntite-type Borate Crystals: $Y_{1-x}Nd_x(Al_{0.7}Ga_{0.3})_3(BO_3)_4$ and $Y_{1-x}Yb_x(Al_{0.7}Ga_{0.3})_3(BO_3)_4$ ", *J. Mater. Chem.*, vol. 5, pp. 583–587, 1995.
- [63] K.N. Boldyrev, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, and M. Bettinelli, "Nonequivalent Yb^{3+} centres in $Y_{1-x}Yb_x(Al)_3(BO_3)_4$ laser crystals," *Quantum Electron.*, vol. 41, pp. 120–124, 2011.
- [64] K.N. Boldyrev, M.N. Popova, M. Bettinelli, V.L. Temerov, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh, P. Loiseau, G. Aka, and N.I. Leonyuk, "Quality of the rare earth aluminum borate crystals for laser applications, probed by high-resolution spectroscopy of the Yb^{3+} ion," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 34, pp. 1885–1889, 2012.
- [65] P. Dekker and J.M. Dawes, "Characterization of nonlinear conversion and optical quality in Nd- and Yb-doped YAB ", *Optics Express*, vol. 12, pp 5922-5930, 2004.
- [66] B.T. Matthias and J.P. Remeika, "Ferroelectricity in the ilmenite structure", *Phys. Rev.*, vol. 12, pp 1886-1887, 1949.
- [67] S.C. Abrahams, J.M. Reddy, J.L. Bernstein, "Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C", *J. Chem. Phys.*, vol. 27, pp 997-1012, 1966.

- [68] S.C. Abrahams, W.C. Hamilton, J.M. Reddy, "Ferroelectric lithium niobate. 4. Single crystal Neutron diffraction study at 24°C", *J. Chem. Phys.*, vol. 27, pp 1013-1018, 1966.
- [69] S.C. Abrahams, E. Buehler, W.C. Hamilton, S.J. Laplaca, "Ferroelectric lithium tantalate - III. Temperature dependence in the ferroelectric phase and the para-electric structure at 940°K", *J. Chem. Phys. Solids*, vol. 34, pp 521-532, 1973.
- [70] M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh and K. Watanabe, "First-order quasi-phase matched LiNbO₃ waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, pp 435-436, 1993.
- [71] V. Bermúdez, M.D. Serrano, and E. Diéguez, "Bulk periodic poled lithium niobate crystals doped with Er and Yb", *J. Cryst. Growth*, vol. 200, pp. 185–190, 1999.
- [72] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P.S. Pershan, "Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric", *Phys. Rev.*, vol. 127, pp 1918-1939, 1962.
- [73] I. Shoji et al., The 67th Autumn Meeting, 2006, *The Jpn. Soc. Appl. Phys.* 30p-ZX-2, p.1080, 2006.
- [74] M. Nakamura, S. Higuchi, S. Takekawa, K. Terabe, Y. Furukawa, K. Kitamura, "Optical damage resistance and refractive indices in near-stoichiometric MgO-doped LiNbO₃", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, pp 49–51, 2002.
- [75] J.R. Carruthers, G.E. Peterson, M. Grasso and P.M. Bridenbaugh, "Nonstoichiometry and Crystal Growth of Lithium Niobate", *J. Appl. Phys.*, vol. 42, pp 1846-1851, 1971.
- [76] K. Kitamura, J.K. Yamamoto, N. Iyi, S. Kirnura, T. Hayashi, "Stoichiometric LiNbO₃ single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system", *J. Cryst. Growth*, vol. 116, pp 327-332, 1992.
- [77] A. Lorenzo, H. Jaffrezic, B. Roux, G. Boulon, and J. Garcia-Sole, "Lattice location of rare-earth ions in LiNbO₃", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, pp 3735-3737, 1995.
- [78] A. Lorenzo, H. Loro, J.E. Muñoz Santiuste, M.C. Terrile, G. Boulon, L.E. Bausá, J. García Solé, "RBS/channeling to locate active ions in laser materials: application to rare earth activated LiNbO₃", *Optical materials*, vol. 8, pp 55-63, 1997.
- [79] J. Capmany, E. Montoya, V. Bermúdez, D. Callejo, E. Diéguez et al, "Self-frequency doubling in Yb³⁺ doped periodically poled LiNbO₃: MgO bulk crystal", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, pp 1374-1376, 2000.
- [80] E. Montoya, J.A. Sanz García, J. Capmany, L.E. Bausá, A. Dening, T. Kellner, and G. Huber, "Continuous wave infrared laser action, self-frequency doubling, and tunability of Yb³⁺: MgO: LiNbO₃", *J. Appl. Phys.*, vol. 87, pp 4056-4062, 2000.
- [81] E. Montoya, J. Capmany, L.E. Bausá, T. Kellner, A. Dening, and G. Huber, "Infrared and self-frequency doubled laser action in Yb³⁺ -doped LiNbO₃: MgO", *Appl. Phys. Lett.*, vol 74, pp 3113-3115, 1999.
- [82] M.O. Ramírez, D. Jaque, J.A. Sanz García, L.E. Bausá, J.E. Muñoz Santiuste, "74% Slope efficiency from a diode-pumped Yb³⁺: MgO: LiNbO₃ laser crystal", *Appl. Phys. B*, vol. 77, pp 621–623, 2003.
- [83] J. Ravez and P. Hagenmuller, "Séquences de transitions des phases de structure « bronzes de tungstène quadratiques »", *Mat. Res. Bull.*, vol. 12, pp 769-772, 1977.

- [84] M. Shimazu, M. Tsukioka, N. Mitobe, S. Kuroiwa and S. Tsutsumi, "Effect of gadolinium content on the thermal volume change of $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30} - Ba_3NaGdNb_{10}O_{30}$ solid solutions at ferroelectric phase transition temperature", *J. Mat. Sci.*, vol. 25, pp 4525-4530, 1990.
- [85] L.G. Van Uitert, H.J. Levinstein, J.J. Rubin, C.D. Capio, E.F. Dearborn, W.A. Bonner, "Some characteristics of niobates having "filled" tetragonal tungsten bronze-like structures", *Mat. Res. Bull.*, vol. 3, pp 47-57, 1968.
- [86] K.G. Barraclough, I.R. Harris, B. Cockayne, J.G. Plant and A.W. Vere, "Barium sodium niobate: Constitutional studies and crystal growth", *J. Mat. Sci.*, vol. 5, pp 389-393, 1970.
- [87] K. Lebbou, A. Yoshikawa, T. Fukuda, M.Th. Cohen Adad, G. Boulon, A. Brenier, M. Ferriol, "Barium sodium niobate single crystal fiber growth by the micro-pulling down (μ -PD) technique", *Mat. Res. Bull.*, vol. 35, pp 1277-1284, 2000.
- [88] I. Noiret, J. Schamps, J. Lamiot, G. Boulon and A. Brenier, "Phase transitions in the 5 at. % Nd^{3+} -doped $Ba_2NaNb_5O_{15}$ self-doubling laser crystal", *Phys. Rev. B*, vol. 69, pp 1041101-1041108, 2004.
- [89] S. Singh, D.A. Draegert, J.E. Geusic, "Optical and Ferroelectric Properties of Barium Sodium Niobate", *Phys. Rev. B*, vol. 2, pp 2709-2724, 1970.
- [90] G. Foulon, A. Brenier, M. Ferriol, M.-T. Cohen-Adad, G. Boulon, "Laser heated pedestal growth and spectroscopic properties of neodymium doped $Ba_2NaNb_5O_{15}$ single crystal fibers", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 249, pp 381-386, 1996.
- [91] G. Foulon, M. Ferriol, A. Brenier, M. T. Cohen-Adad, M. Boudeulle and G. Boulon, "Nonlinear single-crystal fibers of undoped or Nd^{3+} -doped niobates: growth by LHPG, spectroscopy and second harmonic generation", *Opt. Mater.*, vol. 8, pp 65-74, 1997.
- [92] A. Yoshikawa, H. Itagaki, T. Fukuda, K. Lebbou, A. El Hassouni, A. Brenier, C. Goutaudier, O. Tillement, G. Boulon, "Synthesis, crystal growth and second harmonic generation properties of trivalent rare-earth-doped non-linear tungsten-bronze-type structure $Ba_2Na_{1-3x}RE_xNb_5O_{15}$ ($RE = Sc, Y, La, Gd, Yb$ and Lu)", *J. Cryst. Growth*, vol. 247, pp 148-156, 2003.
- [93] A.A. Kaminskiĭ, D. Jaque, S.N. Bagaev, K. Ueda, J. Garcia Sole, J. Capmany, "New nonlinear-laser properties of ferroelectric $Nd^{3+}:Ba_2NaNb_5O_{15}$ - cw stimulated emission ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ and $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$), collinear and diffuse self-frequency doubling and summation", *IEEE J. of Quant. El.*, vol. 29, pp 95-97, 1999.
- [94] Y. Wu, J. Liu, P. Fu, J. Wang, H. Zhou, G. Wang and C. Chen, "A New Lanthanum and Calcium Borate $La_2CaB_{10}O_{19}$ ", *Chem. Mater.*, vol. 13, pp 753-755, 2001.
- [95] F. Jing, Y. Wu, and P. Fu, "Growth of $La_2CaB_{10}O_{19}$ single crystals by top-seeded solution growth technique", *J. Cryst. Growth*, vol. 292, pp. 454-457, 2006.
- [96] F. Jing, P. Fu, Y. Wu, Y. Zu, and X. Wang, "Growth and assessment of physical properties of a new nonlinear optical crystal: Lanthanum calcium borate," *Opt. Mater.*, vol. 30, pp. 1867-1872, 2008.
- [97] J. Zhang, Y. Wu, G. Zhang, Y. Zu, P. Fu and Y. Wu, "Growth of High-Usage Pure and Nd^{3+} -Doped $La_2CaB_{10}O_{19}$ Crystals for Optical Applications", *Cryst. Growth Des.*, vol 10., pp 1574-1577, 2010.

- [98] A. Brenier, Y. Wu, P. Fu, J. Zhang, Y. Zu, "Diode-pumped laser properties of Nd^{3+} -doped $La_2CaB_{10}O_{19}$ crystal including two-frequency generation with 4.6 THz separation", *Optics Express*, vol. 17, pp 18730-18737, 2009.
- [99] A. Brenier, Y. Wu, P. Fu, R. Guo, F. Jing, "Evidence of self-frequency doubling from two inequivalent Nd^{3+} centers in the $La_2CaB_{10}O_{19}:Nd^{3+}$ bifunctional crystal", *J. Appl. Phys.*, vol. 98, pp 1235281-1235285, 2005.
- [100] F. Mougél, G. Aka, A. Khan-Harari, H. Hubert, J.M. Benitez, D. Vivien, "Infrared laser performance and self-frequency doubling of $Nd^{3+}:Ca_4GdO(BO_3)_3$ ($Nd:GdCOB$)", *Optical Materials*, vol. 8, pp 161-173, 1997.
- [101] R. Arun Kumar, M. Arivanandhan, R. Dhanasekaran, Y. Hayakawa, "Growth and characterization of a novel nonlinear optical borate crystal - yttrium calcium borate", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 110, pp 391-394, 2013.
- [102] M. Senthilkumar, M. Kalidasan, Sugan, R. Dhanasekaran, "Crystal growth of lanthanum calcium borate (LCB) single crystals from melt and its characterization", *J. Cryst. Growth*, vol. 362, pp 202-206, 2013.
- [103] P. Gravereau, J.P. Chaminade, S. Pechev, V. Nikolov, D. Ivanova, P. Peshev, " $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$: a new oxyborate in the ternary system $Na_2O-La_2O_3-B_2O_3$: preparation and crystal structure", *Solid State Science*, vol. 4, pp 993-998, 2002.
- [104] G. Zhang, Y. Wu, Y. Li, F. Chang, S. Pan, P. Fu, C. Chen, "Flux growth and characterization of a new oxyborate crystal $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ ", *J. Cryst. Growth*, vol. 275, pp 1997-2001, 2004.
- [105] Y. Li, Y. Wu, G. Zhang, P. Fu, X. Bai, "Flux growth and optical properties of $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ crystals", *J. Cryst. Growth*, vol. 292, pp 468-471, 2006.
- [106] J. Zhang, G. Wang, Z. Liu, L. Wang, G. Zhang, X. Zhang, Y. Wu, P. Fu and Y. Wu, "Growth and optical properties of a new nonlinear $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ crystal", *Optics Express*, vol. 18, pp 237-243, 2010.
- [107] J. Zhang, H. Yu, Y. Li, L. Han, Y. Wu and H. Zhang, "Diode-pumped laser and self-frequency-doubling properties of a $Nd^{3+}:Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ crystal", *Optics Letters*, vol. 37, pp 3501-3503, 2012.
- [108] C. Cascales, R. Balda, V. Jubera, J.P. Chaminade and J. Fernández, "Optical spectroscopic study of Eu^{3+} crystal field sites in $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ crystal", *Optics Express*, vol. 16, pp 2653-2662, 2008.
- [109] A. Rulmont and P. Tarte, "Lanthanide Borogermanates $LnBGeO_5$: Synthesis and Structural Study by X-Ray Diffractometry and Vibrational Spectroscopy", *J Solid State Chem.*, vol. 75, pp 244-250, 1988.
- [110] G.V. Lysanova, B.F. Dzhurinskii and M.G. Komova, "No Title", *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. neorg. Mater.*, vol. 25, pp 632-635, 1989.
- [111] A.A. Kaminskiĭ, A.V. Butashin, I.A. Maslyanizin, B.V. Mill, V.S. Mironov, S.P. Rozov, S.E. Sarkisov and V.D. Shigorin, "Pure and Nd^{3+} -, Nd^{3+} -Ion Doped Trigonal Acentric $LaBGeO_5$, Single Crystals", *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 125, pp 671-696, 1991.
- [112] J.J. Wynne and N. Bloembergen, "Measurement of the lowest-order nonlinear susceptibility in III-V semiconductors by second-harmonic generation with a CO_2 laser," *Phys. Rev.*, vol. 188, p 1211-1220, 1969.

- [113] G.G Boyd and J.H. McFee, "Linear and Nonlinear Optical Properties of $AgGaS_2$, $CuGaS_2$, and $CuInS_2$, and Theory of the Wedge Technique for the Measurement of Nonlinear Coefficients", *IEEE J. of Quant. El.*, vol. 7, pp 563-573, 1971.
- [114] J. Capmany and J. García Solé, "Second harmonic generation in $LaBGeO_5:Nd^{3+}$ ", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, pp 2517-2519, 1997.
- [115] D. Jaque, J. Capmany, J.A. Sanz García, A. Brenier, G. Boulon, J. García Solé, " Nd^{3+} ion based self-frequency doubling solid state lasers", *Optical Materials*, vol. 13, pp 147-157, 1999..
- [116] J. Hirohashi, M. Hatori, M. Sakairi, S. Miyazawa, S. Takekawa, T. Taniuchi and Y. Furukawa, "Second harmonic UV generation by novel periodically poled ferroelectrics", *Advanced Solid-State Lasers Congress*, 2013.
- [117] D.A Keszler, A. Akella, K.I. Schaffers, T. Alekel, "New borate structures for NLO applications", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 329, pp 15-22, 1994.
- [118] G. Zhang, H. Liu, X. Wang, F. Fan, P. Fu, "Growth and characterization of nonlinear crystal $BaCaBO_3F$ ", *J. Cryst. Growth*, vol. 289, pp 188-191, 2006.
- [119] X. Wang, G. Zhang, Y. Zhao, F. Fan, H. Liu, P. Fu, "Optical properties of $BaCaBO_3F$ crystal", *Optical Materials*, vol. 29, pp 1658-1661, 2007.
- [120] K. Xu, P. Loiseau, G. Aka, " $BaCaBO_3F$: A nonlinear optical crystal investigated for UV light generation", *J. Cryst. Growth*, vol. 311, pp 2508-2512, 2009.
- [121] R.K. Li, Q.D. Zeng, "Crystal growth, structure and phase transition of the nonlinear optical crystal $BaCaBO_3F$ ", *J. Cryst. Growth*, vol. 382, pp 47-51, 2013.
- [122] W. Zhao, W. Zhou, M. Song, G. Wang, J. Du, H. Yu, J. Chen, "Crystal growth and Judd-Ofelt analysis of novel Tm^{3+} -doped $BaCaBO_3F$ crystal", *Optoelectronics and Advanced Materials Rapid Communications*, vol. 5, pp 49-53, 2011.
- [123] J. Sun, J. Lai, J. Sun, H. Du, "Luminescence properties of a new red emitting Eu^{3+} -doped alkaline-earth fluoborate phosphor $Ca_{1-2x}BO_3F_xEu^{3+}-xM^+$ ($M = Li, Na, K$)", *Journal of rare Earths*, vol. 29, pp 321-325, 2011.
- [124] T. Khamaganova, V. Trunov, B. Dzhurinski, "The crystal structure of calcium samarium oxide borates $Ca_8Sm_2O_2(BO_3)_6$ ", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 36, pp 484-485, 1991.
- [125] R. Norrestam, M. Nygren, J.O. Bovin, "Structural investigations of new calcium-rare earth (R) oxyborates with the composition $Ca_4RO(BO_3)_3$ ", *Chem. Mat.*, vol. 4, pp 737-743, 1992.
- [126] A. Ilyukhin, B. Dzhurinskii, "Crystal structures of binary oxoborates $LnCa_4O(BO_3)_3$ ($Ln = Gd, Tb$, and Lu) and $Eu_2CaO(BO_3)_2$ ", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 38, pp 847-850, 1993.
- [127] G. Dirksen, G. Blasse, "Tetra calcium gadolinium oxoborates ($Ca_4GdO(BO_3)_3$) as a new host lattice for luminescent materials", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 191, pp 121-126, 1993.
- [128] G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien, J.M. Benitez, F. Salin, J. Godard, "A new nonlinear and neodymium laser self-frequency doubling crystal with congruent melting: $Ca_4GdO(BO_3)_3$ ($GdCOB$)", *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, vol. 33, pp 727-736, 1996.

- [129] M. Iwai, T. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori, T. Sasaki, "Crystal growth and optical characterization of rare earth(*Re*) Calcium Oxyborate $ReCa_4O(BO_3)_3$ ($Re = Y$ or Gd) as new nonlinear optical material", *Jpn. J. of App. Phys.*, vol. 36, pp 276–279, 1997.
- [130] A. Aron, G. Aka, B. Viana, A. Kahn-Harari, D. Vivien, F. Druon, F. Balembos, P. Georges, A. Brun, N. Lenain, M. Jacquet, "Spectroscopic properties and laser performances of $Yb:YCOB$ and potential of the $Yb:LaCOB$ material", *Opt. Mater.*, vol. 16, pp 181–188, 2001.
- [131] H. Nakao, M. Nishida, T. Shikida, H. Shimizu, H. Takeda, T. Shiosaki, "Growth and SAW properties of rare-earth calcium oxoborates crystals", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 408–412, pp 582–585, 2006.
- [132] Z. Shujun, Y. Hua, C. Zhenxiang, L. Xuesong, C. Huanchu, "Crystal growth, thermal and optical properties of $SmCa_4O(BO_3)_3$ crystal", *J. Cryst. Growth*, vol. 208, pp 482–486, 2000.
- [133] E. Antic-Fidancev, A. Lupei, A. Caramanian, G. Aka, "Spectroscopic study of europium doped $RCOB$ host lattices: evidence of local perturbations", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 380, pp 141–145, 2004.
- [134] Q. Ye, B.H.T. Chai, "Crystal growth of $YCa_4O(BO_3)_3$ and its orientation", *J. Cryst. Growth*, vol. 197, pp 228–235, 1999.
- [135] A. Wu, L. Jiang, G. Qian, Y. Zheng, J. Xu, E. Shi, "Bridgman growth of large-aperture yttrium calcium oxyborate crystal", *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, pp 2689–2691, 2012.
- [136] R. Möckel, C. Reuther, J. Götz, "REECOB: 20 years of rare earth element calcium oxoborates crystal growth research", *J. Cryst. Growth*, vol. 371, pp 70–76, 2013.
- [137] A. Aron, "Croissance cristalline et caractérisation laser des monocristaux d'oxoborates non linéaires $M_4RO(BO_3)_3$ ($M = Sr, Ca$ et $R = Y, La, Gd$) dopés par les ions Yb^{3+} et/ou Er^{3+} .", Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2002.
- [138] J. Liu, H. Zhang, J. Wang and V. Petrov, "Output-coupling-dependent polarization state of a continuous wave $Yb:YCa_4O(BO_3)_3$ laser", *Optics Letters*, vol. 32, pp 2909–2911, 2007.
- [139] Y. Ji, J. Cao, J. Xu, Z. You and C. Tu, "Output-coupling-dependent laser operation of monoclinic $Yb:YCa_4O(BO_3)_3$ crystal", *Applied Optics*, vol. 52, pp 5079–5082, 2013.
- [140] J. Wang, H. Zhang, Z. Wang, H. Yu, N. Zong, C. Ma, Z. Xu and M. Jiang, "Watt-level self-frequency-doubling $Nd:GdCOB$ lasers", *Optics Express*, vol. 18, pp 11058–11062, 2010.
- [141] H. Yu, N. Zong, Z. Pan, H. Zhang, J. Wang, Z. Wang and Z. Xu, "Efficient high-power self-frequency-doubling $Nd:GdCOB$ at 545 and 530 nm", *Optics Letters*, vol. 36, pp 3852–3854, 2011.
- [142] S.F. Wang and L.F. Sang, "Diode-Pumped $Nd:YCOB$ Self-Frequency-Doubling Green Laser at 530nm", *Laser Physics*, vol. 21, pp 1347–1349, 2011.
- [143] P. Wang, J.M. Dawes, P. Dekker, D.S. Knowles and J.A. Piper, "Growth and evaluation of ytterbium-doped yttrium aluminum borate as a potential self-doubling laser crystal", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol 16, pp 63–69, 1999.
- [144] D. Rytz, A. Gross, S. Vernay, and V. Wesemann, " $YAl_3(BO_3)_4$: a novel NLO crystal for frequency conversion to UV wavelengths," *Proc. Spie*, vol. 6998, pp. 699814–1 – 699814–12, 2008.

- [145] Q. Liu, X. Yan, M!; Gong, H. Liu, G. Zhang and N. Ye, "High-power 266nm ultraviolet generation in yttrium aluminum borate", *Optics Letters*, vol. 36, pp 2653-2655, 2011.
- [146] T. Yan, Y. Yu, Y. Guo, Y. Sang, H. Liu, S. Sun, M. Xu, "Growth, structural, optical and thermal properties of Yb-doped and Yb–Mg codoped $LiNbO_3$ single crystals", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 564, pp 1–7, 2013.
- [147] K. Kitamura, S. Takekawa, H. Haneda, "Influence of nonstoichiometric defects on diffusion and thermal conduction in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ — - From basic material research to device applications —", *Oyo buturi*, vol. 74, p.573-580, 2005.
- [148] Q. Ye, L. Shah, J. Eichenholz, D. Hammons, R. Peale, M. Richardson, A. Chin, B.H.T. Chai, "Investigation of diode-pumped, self-frequency doubled RGB lasers from Nd:YCOB crystals", *Opt. Commun.*, vol. 164, p. 33-37, 1999.
- [149] H.J. Zhang, X.L. Meng, L. Zhu, C.Q. Wang, R.P. Cheng, W.T. Yu, S.J. Zhang, L.K. Sun, Y.T. Chow, W.L. Zhang, H. Wang, K.S. Wong, "Growth and laser properties of Nd:Ca₄YO(BO₃)₃ crystal", *Optics Communications*, vol. 160, pp 273-276, 1999.
- [150] F. Mougel, A. Kahn-Harari, G. Aka and D. Pelenc, "Structural and thermal stability of Czochralski grown GdCOB oxoborate single crystals", *J. Mater. Chem.*, vol. 8, pp 1819-1623, 1998.
- [151] J. Yu, L. Liu, N. Zhai, X. Zhang, G. Wang, X. Wang, C. Chen, "Crystal growth and optical properties of YAl₃(BO₃)₄ for UV applications", *J. Cryst. Growth*, vol. 341, pp 61-65, 2012.
- [152] D.E. Zelmon, D.L. Small, D. Jundt, "Infrared corrected Sellmeier coefficients for congruently grown lithium niobate and 5 mol.% magnesium oxide –doped lithium niobate", *JOSA B*, vol. 14, pp.3319-3322, 1997.
- [153] J.S. Lee, B.K. Rhee, C.D. Kim, G.T. Joo, "Efficient second harmonic generation of Q-switched Nd:YAG laser radiation using $LiNbO_3$ with 2 mol% MgO doping", *Mat. Lett.*, vol. 33, pp 63-65, 1997.
- [154] L.R.Wang, Y. Wu, G.L. Wang, J.X. Zhang, Y.C. Wu, C.T. Chen, "31.6-W, 355-nm generation with La₂CaB₁₀O₁₉ crystals", *Appl. Phys. B*, vol. 108, pp 307-301, 2012.
- [155] P. Segonds, B. Boulanger, B.Ménaert, J. Zaccaro, J.P. Salvestrini, M.D. Fontana, R. Moncorgé, F. Porée, G. Gadret, J. Mangin, A. Brenier, G. Boulon, G. Aka, D. Pelenc, "Optical characterizations of YCa₄O(BO₃)₃ and Nd:YCa₄O(BO₃)₃ crystals", *Opt. Mater.*, vol. 29, pp 975-982, 2007.
- [156] G. Aka, A. Kahn-Harari, F. Mougel, D. Vivien, F. Salin, P. Coquelin, P. Colin, D. Pelenc and J. P. Damelet, "Linear- and nonlinear-optical properties of a new gadolinium calcium oxoborate crystal, Ca₄GdO(BO₃)₃", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 14, pp 2238-2247, 1997.
- [157] S.J. Zhang, Z.X. Cheng, J.H. Lu, G.M. Li, J.R. Lu, Z.S. Shao and H.C.Chen, "Studies on the effective nonlinear coefficient of Ca₄GdO(BO₃)₃ crystal", *J. Cryst. Growth*, vol. 205, pp 453-456, 1999.
- [158] E Montoya, A Lorenzo and L E Bausá, "Optical characterization of $LiNbO_3:Yb^{3+}$ crystals", *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 11, pp 311–320, 1999.

[159] A. Brenier, Y. Wu, P. Fu, R. Guo, F. Jing, Y. Zu, "Spectroscopy and self-frequency doubling of the $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13}$ laser channel in the $La_2CaB_{10}O_{19}:Nd^{3+}$ bi-functional crystal", *Appl. Phys. B*, vol. 86, pp 673-676, 2007.

[160] F. Mougel, G. Aka, A. Khan-harari, H. Hubert, J.M. Benitez, D. Vivien, "Infrared laser performance and self-frequency doubling of $Nd:Ca_4GdO(BO_3)_3$ ($Nd:GdCOB$)", *Optical Materials*, vol. 8, pp 161-173, 1997.

[161] Frederic Mougel, "Les oxoborates de calcium et de terres rares (TR) $Ca_4TRO(BO_3)_3$. Une nouvelle famille de matériaux à fonctions multiples pour l'optique: Croissance cristalline, propriétés non linéaires et laser.", Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (PARIS VI), 1999.

Chapitre 2

Sommaire du Chapitre 2

Chapitre 2 : Cristallogenèse des matrices optiques non linéaires non dopées et dopées aux ions ytterbium.	91
2.1 Introduction.	91
2.2 Matrice oxy-fluorée $BaCaBO_3F$	91
2.2.1 État de l'art.	91
2.2.2 Étude de différents paramètres de réaction à l'état solide du composé non dopé.	92
2.2.2.1 Atmosphère de réaction à l'état solide.	92
2.2.2.2 Choix du réactif fluoré.	94
2.2.2.3 Effet de l'agent fluorant.	95
2.2.2.4 Synthèse en une étape ou deux étapes.	97
2.2.2.5 Conclusion sur les conditions de synthèse du $BCBF$ par réaction à l'état solide.	98
2.2.3 Dopage à l'Ytterbium : le problème de la compensation de charge.	100
2.2.3.1 Compensation de charge cationique ou anionique.	100
2.2.3.2 Synthèses par réaction à l'état solide et caractérisation par DRX de $BCBF:Yb$	101
2.2.3.2.1 Co-dopage $Yb - Na$ dans le site du calcium.	101
2.2.3.2.2 Co-dopage $Yb - K$ dans les sites du calcium et du baryum.	102
2.2.3.3 Mesure des déclins de fluorescence.	103
2.2.4 Substitution partielle du baryum par le strontium en vue de renforcer la tenue mécanique du $BCBF$	105
2.2.4.1 Synthèses par réaction à l'état solide.	105
2.2.4.2 Étude de la solution solide entre le baryum et le strontium dans le $BCBF$	106
2.2.4.3 $BCBF$ substitué au strontium, et co-dopé ytterbium et sodium.	109
2.2.4.4 Résumé de la substitution partielle de baryum par du strontium dans le $BCBF$	111
2.2.5 Cristallogenèse par la méthode Czochralski.	111
2.2.5.1 Matériau dopé ytterbium : $BaCa_{0,96}Yb_{0,03}Na_{0,03}BO_3F$	111
2.2.5.2 $BCBF$ substitué au strontium.	116
2.2.5.3 $BCBF$ substitué strontium et dopé ytterbium.	118
2.2.5.4 Insertion des dopants dans la matrice de $BCBF$	120
2.2.5.4.1 Étude comparée des paramètres de maille.	121
2.2.5.4.2 Dosage élémentaire des cristaux élaborés.	122
2.2.6 Cristallogenèse par la méthode Top-Seeded Solution Growth (TSSG).	124
2.2.6.1 Étude du pseudo- diagramme de phase $BCBF: Sr; Yb; Na - NaF$	124
2.2.6.2 Croissance en flux avec chauffage résistif.	126

Sommaire du Chapitre 2

2.2.6.3	Conclusion sur la cristallogenèse du <i>BCBF</i>	127
2.3	Matrice huntite $La_xGd_ySc_z(BO_3)_4$ ($x + y + z = 4$).	128
2.3.1	Etat de l'art.	128
2.3.2	Étude du diagramme de phase $La_yGd_{1-y}Sc_3(BO_3)_4 - La_yGd_{1-y}(BO_3)$	130
2.3.2.1	Contexte.	130
2.3.2.2	Étude par réaction à l'état solide.	131
2.3.2.3	Conclusion sur le diagramme de phase $La_yGd_{1-y}Sc_3(BO_3)_4 - La_yGd_{1-y}(BO_3)$	139
2.3.3	Cristallogenèse par la méthode Czochralski.	139
2.3.3.1	Essais de croissance pour le matériau non dopé au SSQEL.	139
2.3.3.2	Essais de croissance du matériau dopé Yb^{3+}	141
2.3.3.2.1	Croissance de cristaux de petites dimensions.	141
2.3.3.2.2	Mise à l'échelle des cristaux.	142
2.3.3.2.2.1	Optimisation de la composition du bain.....	142
2.3.3.2.2.2	Optimisation des conditions de croissance.....	147
2.3.3.3	Incorporation du dopant <i>Yb</i> dans la matrice de <i>LGSB</i>	152
2.3.3.4	Conclusion sur la cristallogenèse du <i>LGSB</i> par la méthode Czochralski.	152
2.4	Matrice oxoborate de calcium et de terre rare $YCa_4O(BO_3)_3$ (<i>YCOB</i>).	154
2.4.1	Croissance d'un cristal de <i>YCOB</i> très peu dopé Yb^{3+}	154
2.5	Conclusion du Chapitre 2.....	158
Bibliographie du Chapitre 2		159

Chapitre 2 : Cristallogenèse des matrices optiques non linéaires non dopées et dopées aux ions ytterbium.

2.1 Introduction.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit est consacré aux essais de synthèse par réaction à l'état solide et aux essais de cristallogenèse entrepris sur trois matrices cristallines intéressantes pour des applications d'auto-doublage de fréquence.

Nous commencerons par nous intéresser à une matrice oxy-fluorée dopée par les ions ytterbium : $BaCaBO_3F:Yb$ ($BCBF:Yb$). L'influence des différents paramètres de synthèse par réaction à l'état solide a été étudiée par Diffraction des Rayons X (DRX) sur poudre, Analyse Thermique Différentielle (ATD) et déclin de fluorescence. La cristallogenèse du matériau sera ensuite abordée.

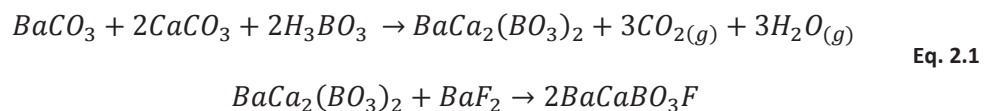
Dans une deuxième partie, nous étudierons à une nouvelle famille de composés borates non linéaires à fusion non-congruente, mais qui peuvent être élaborés par la technique Czochralski : $Ln_xLn'_ySc_z(BO_3)_4$ ($x + y + z = 4$). Après un état de l'art sur la croissance de ces composés, le cas du dopage par l'ion ytterbium sera envisagé, d'abord par réaction à l'état solide, puis par croissance en four Czochralski.

Enfin, dans une troisième partie, nous présenterons nos résultats sur la croissance de monocristaux de $YCOB$ dopés Yb^{3+} pour des études spectroscopiques.

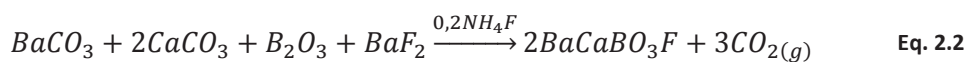
2.2 Matrice oxy-fluorée $BaCaBO_3F$.

2.2.1 État de l'art.

Afin de conserver la stœchiométrie entre oxygène et fluor dans la structure de $BaCaBO_3F$ ($BCBF$), et d'éviter la formation de phases parasites, les auteurs de [1] ont proposé une synthèse par réaction à l'état solide en deux étapes pour obtenir le composé $BCBF$ (voir Eq. 2.1). La première étape se fait sous air à $1000^\circ C$ pendant $18h$ et la seconde étape se fait sous atmosphère neutre (argon). La température et la durée du pallier ne sont pas précisées.



Dans son travail de thèse, Xu [2] propose une réaction en une seule étape sous air ($1000^\circ C$ pendant $24h$; Eq. 2.2) en ajoutant un agent fluorant (NH_4F), ce qui conduit à un excès de fluor dans le milieu réactionnel.

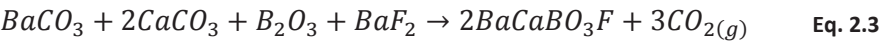


Afin d’obtenir un composé monophasé et de garantir la stœchiométrie entre oxygène et fluor, plusieurs paramètres peuvent être modifiés : l’atmosphère de frittage, le réactif fluoré, la présence d’agent fluorant, le nombre d’étapes. La technique de DRX sera utilisée afin de déterminer le nombre et la nature des phases obtenues.

2.2.2 Étude de différents paramètres de réaction à l’état solide du composé non dopé.

2.2.2.1 Atmosphère de réaction à l’état solide.

La synthèse du composé sous forme polycristalline a été effectuée selon la réaction présentée en Eq. 2.3. Le mélange stœchiométrique des réactifs de départ (Tableau 2.1) est d’abord broyé et homogénéisé dans un mortier en porcelaine pendant 15 minutes, puis de nouveau homogénéisé avec un agitateur mécanique (type Turbula) pendant 10 minutes, avant d’être finalement compacté sous forme de pastilles à l’aide d’une presse uniaxiale (Figure 2.1). La poudre compactée subit alors un traitement thermique (Figure 2.2) dans un four résistif.



Réactifs	$BaCO_3$	$CaCO_3$	B_2O_3	BaF_2
Pureté	99,9%	99,95%	99,98%	99,995%
Masse prélevée (g) pour un total de 10g	3,0712	3,1157	1,0836	2,7291

Tableau 2.1 : Pureté des matières premières et masses correspondantes au mélange stœchiométrique.



Figure 2.1 : Photos de l’agitateur mécanique (gauche), de la presse uniaxiale (milieu) et des pastilles de *BCBF* avant frittage (droite).

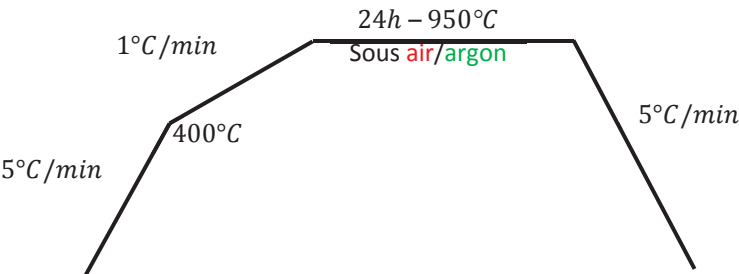


Figure 2.2 : Traitement thermique subi par les pastilles de *BCBF*.

Après traitement thermique, les pastilles sont broyées finement dans un mortier en agate et un diffractogramme est enregistré à l’aide d’un appareil de la marque PANalytical en géométrie Bragg-Brentano $\theta - 2\theta$, équipé d’une anticathode au cuivre et d’un monochromateur permettant de ne sélectionner que la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,5406\text{\AA}$). La Figure 2.3 compare les diffractogrammes des

pastilles de *BCBF* obtenues sous air (haut) et sous argon (bas), ainsi que l'attribution des pics de diffraction à partir des fiches ICDD.

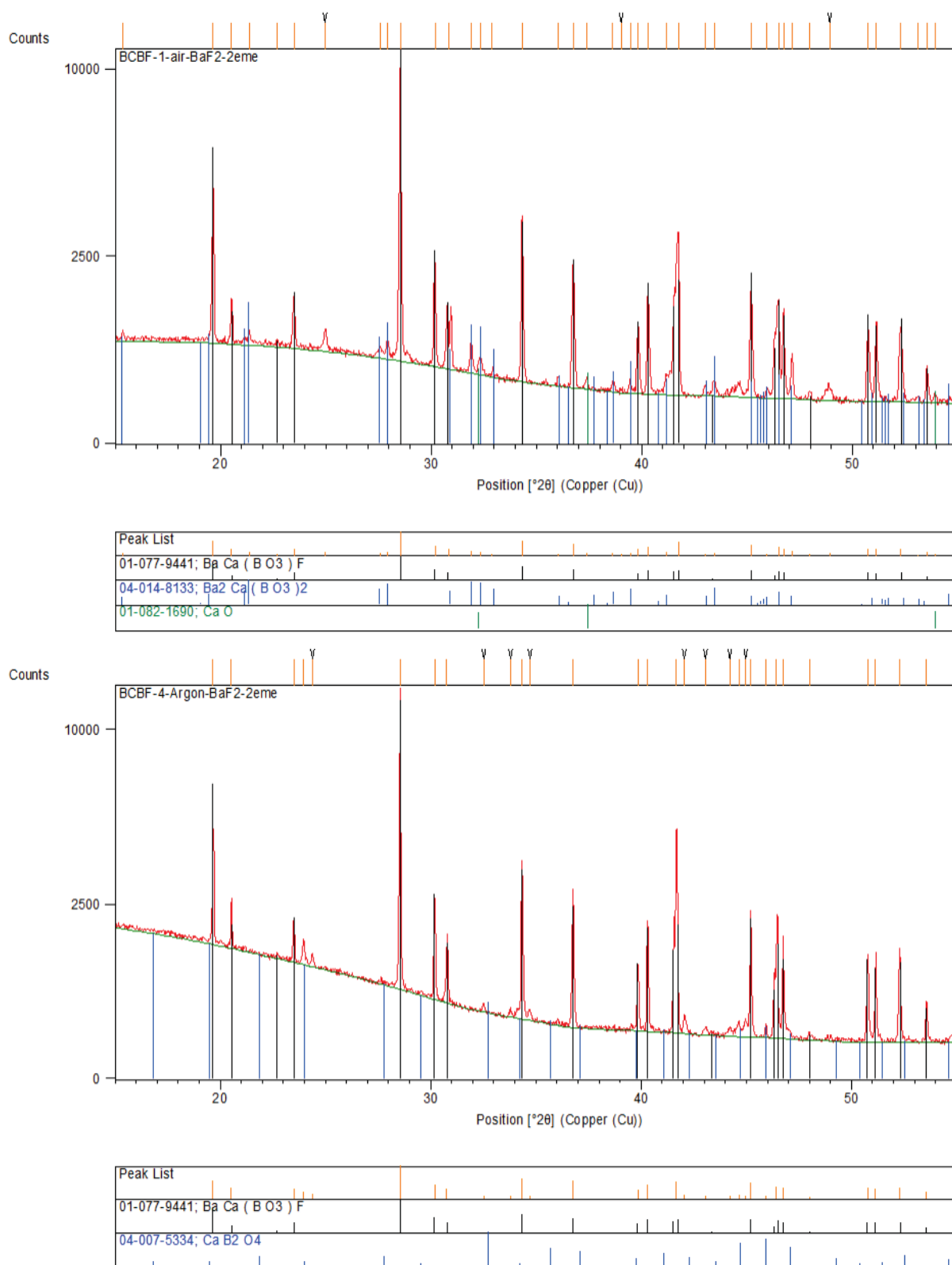
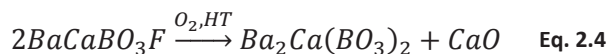


Figure 2.3 : Diffractogrammes des pastilles de *BCBF* synthétisées sous air (haut) et sous argon (bas), avec leur identification.

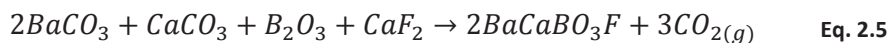
Aussi bien sous air que sous argon, le composé majoritaire qui se forme est bien le *BCBF* comme souhaité. Cependant, sous air, on observe aussi la présence d'un composé intermédiaire $Ba_2Ca(BO_3)_2$, absent lors de la synthèse sous argon, qui peut être reliée à la présence de CaO . Deux hypothèses sont envisageables : lors de la montée en température sous air, une oxydation partielle du réactif fluoré BaF_2 a lieu (la réactivité du composé fluoré étant plus grande que celle de l'oxyde correspondant, ce dernier participera moins bien à la formation du *BCBF*) ; sous atmosphère oxydante et à haute température ($T > 800^\circ C$ [2]), le *BCBF* n'est pas stable et peut se décomposer selon la réaction :



Il est néanmoins important de mentionner que d'autres phases parasites sont présentes dans les deux cas. Ces phases parasites sont souvent difficiles à attribuer en raison de la grande diversité de phases de la famille des borates (en plus de la possibilité de faire des solutions solides entre le baryum et le calcium), et de l'absence de fiches ICDD. Pour le recuit sous air, certains pics pourraient être attribués au composé BaF_2 , mais cela n'est pas compatible avec la présence de CaO ¹. Si l'on considère que toutes les phases parasites présentes doivent être des oxydes, il n'existe alors pas de fiches permettant de décrire correctement l'ensemble des pics.

2.2.2.2 Choix du réactif fluoré.

Les différentes publications relatives à la synthèse du matériau [1, 2, 3, 4, 5] utilisent le réactif BaF_2 comme source de fluor pour la synthèse du composé *BCBF* (Eq. 2.3). Cependant, on peut imaginer utiliser le réactif CaF_2 selon l'Eq. 2.5, car ce dernier est *a priori* plus stable que BaF_2 .



Deux pastilles polycristallines de *BCBF* ont été préparées par réaction à l'état solide selon les Eq. 2.3 et Eq. 2.5, en suivant le même protocole expérimental **sous air** décrit en section 2.2.2.1. La pureté de la poudre de CaF_2 est de 99,95%. L'absence de phase oxyde dans les réactifs CaF_2 et BaF_2 a été confirmée par DRX².

La Figure 2.4 compare les diffractogrammes des pastilles de *BCBF* obtenues à partir de BaF_2 (haut) et de CaF_2 (bas), ainsi que l'attribution des pics de diffraction à partir des fiches ICDD. Dans les deux cas, en plus de la phase majoritaire de *BCBF*, on peut noter la présence de plusieurs phases parasites, dont celle du composé intermédiaire $BaCa_2(BO_3)_2$. Encore une fois, l'attribution de l'ensemble des phases parasites est délicate, mais les deux essais de synthèse semblent en présenter la même quantité. Ainsi, à partir de ces résultats, il n'est pas possible de conclure quant au meilleur choix pour le réactif fluoré. Nous avons décidé **arbitrairement** d'utiliser le fluorure de baryum pour la suite de nos essais.

¹ Pour le recuit sous argon, la phase parasite observée peut éventuellement être attribuée au composé fluoré BaF_2 dans la mesure où le balayage constant d'argon empêche l'oxydation de ce composé durant la phase de frittage.

² La limite de détection par cette méthode est de quelques pourcents massique.

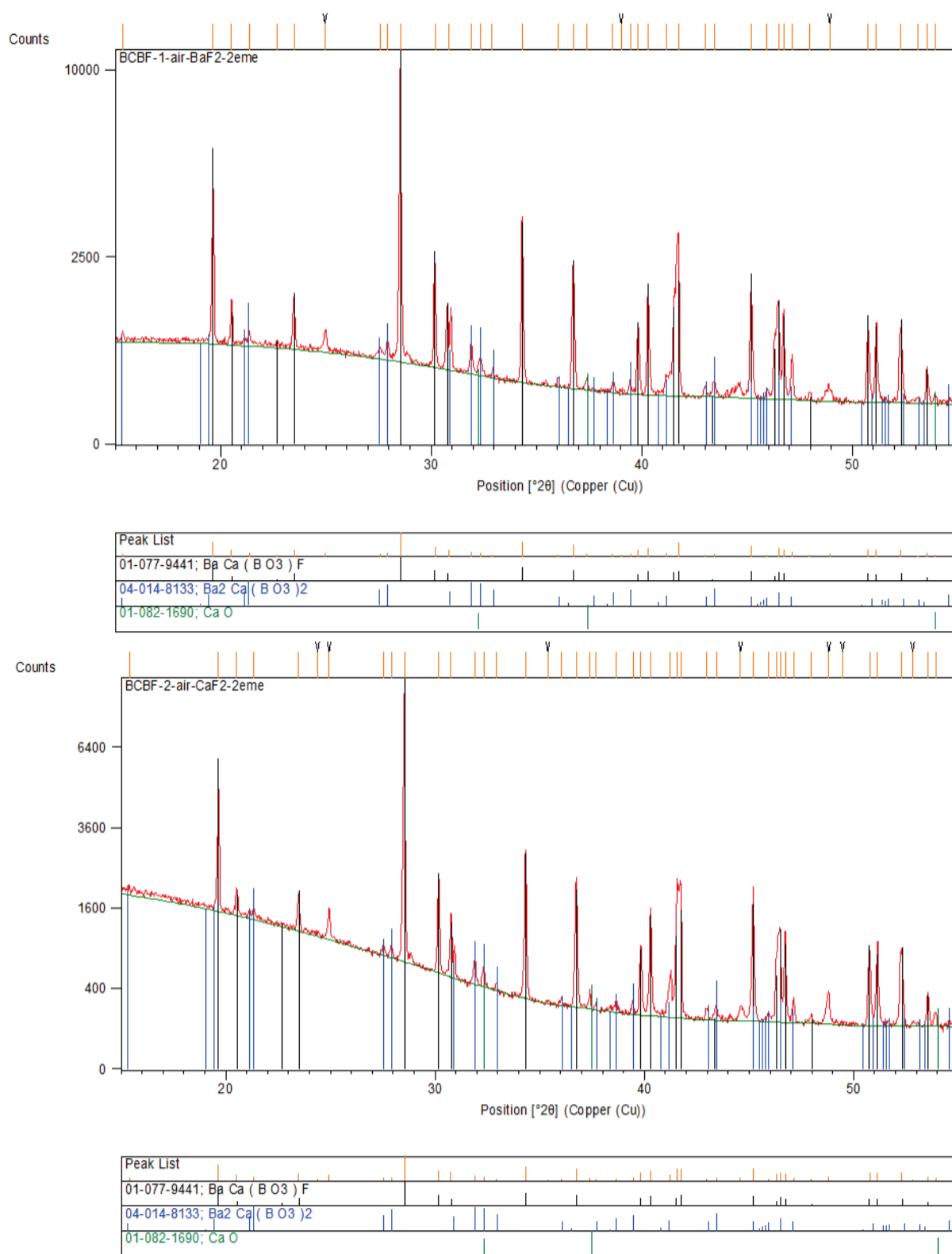


Figure 2.4 : Diffractogrammes des pastilles de BCBF synthétisées sous air, à partir de BaF₂ (haut) et CaF₂ (bas) avec leur identification.

2.2.2.3 Effet de l'agent fluorant.

Nous avons vu aux sections 2.2.2.1 et 2.2.2.2 que lors du frittage sous air, il pouvait y avoir une oxydation du réactif BaF₂ menant à la formation du composé intermédiaire BaCa₂(BO₃)₂. Pour pallier à

cela, un excès de fluor peut être ajouté au milieu réactionnel. Deux pastilles de *BCBF* ont été synthétisées par réaction à l'état solide **sous air** selon le même protocole expérimental décrit en section 2.2.2.1, avec deux types d'agent fluorant X : NH_4F et NH_4F, HF (Eq. 2.6). L'agent fluorant se décomposant à relativement basse température (en-dessous de $100^\circ C$ pour NH_4F et à $126^\circ C$ pour NH_4F, HF), il joue aussi le rôle de fondant. Nous avons donc dû abaisser la température du traitement thermique à $900^\circ C$ (Figure 2.5), sous peine de faire fondre les pastilles. En contrepartie, la durée du pallier est fixée à 48h.

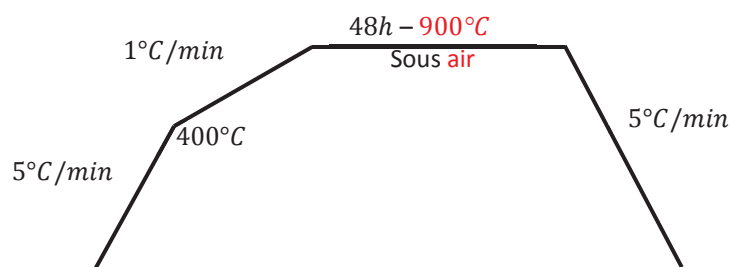
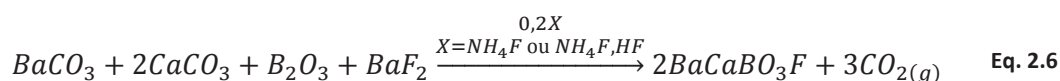


Figure 2.5 : Traitement thermique subi par les pastilles de *BCBF* synthétisées avec ajout d'agent fluorant.

Les diffractogrammes des pastilles de *BCBF* obtenues avec ajout de NH_4F (haut) et de NH_4F, HF (bas), ainsi que l'attribution des pics de diffraction à partir des fiches ICDD, sont présentés en Figure 2.6. Dans les deux cas, le composé intermédiaire $BaCa_2(BO_3)_2$ n'est pas présent, comme dans le cas d'une synthèse **sous atmosphère neutre et sans ajout de fluor**. En revanche, il ne semble pas y avoir de différences majeures entre les deux agents fluorants.

Les diffractogrammes montrent aussi des pics de diffraction qui peuvent être attribués à BaF_2 ou à CaF_2 . Cependant, afin de garantir la stœchiométrie des réactifs de départ, on devrait aussi observer d'autres phases parasites contenant du calcium et du bore.

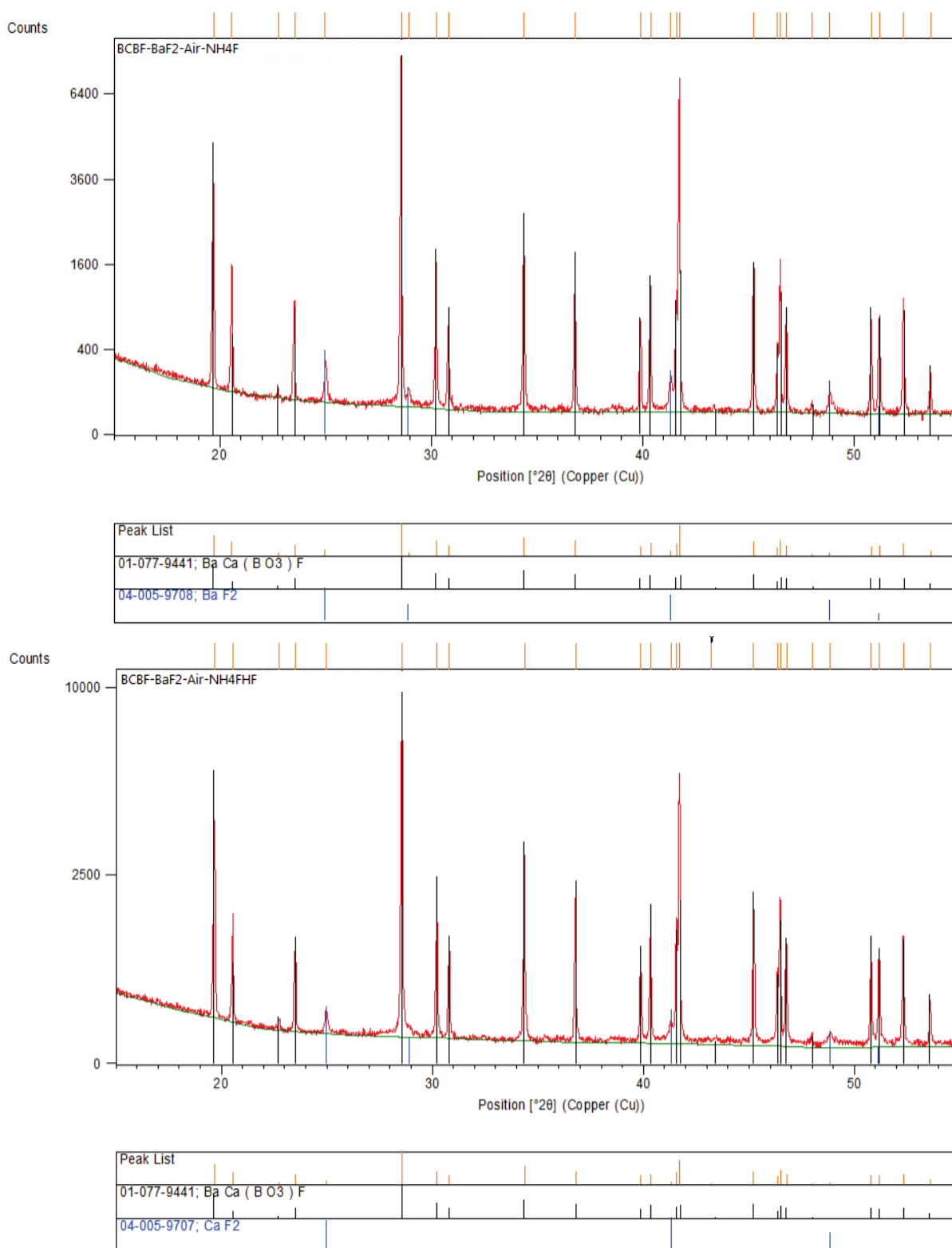


Figure 2.6 : Diffractogrammes des pastilles de *BCBF* synthétisées sous air, à partir de *BaF*₂ et avec ajout de *NH*₄*F* (haut) et de *NH*₄*F*, *HF* (bas).

2.2.2.4 Synthèse en une étape ou deux étapes

Pour limiter la formation de phases parasites, une réaction en deux étapes avait été proposée, sous air et sans ajout d'agent fluorant (Eq. 2.1), selon le traitement thermique de la Figure 2.7. Cependant, lors de

nos essais de synthèse (Figure 2.8 haut), le composé final présente toujours le réactif intermédiaire $BaCa_2(BO_3)_2$. L'ajout du NH_4F, HF lors de la deuxième étape, permet de transformer intégralement le $BaCa_2(BO_3)_2$ en $BCBF$ (Figure 2.8 bas), malgré la présence de certaines parasites résiduelles.

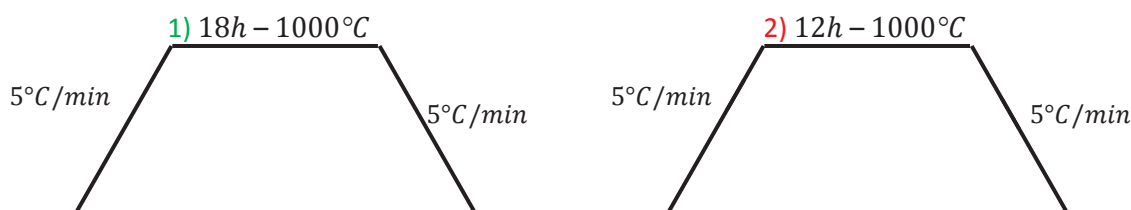


Figure 2.7 : Traitement thermique en deux étapes pour le BCBF [4].

2.2.2.5 Conclusion sur les conditions de synthèse du BCBF par réaction à l'état solide.

Plusieurs conditions de synthèse par réaction à l'état solide ont été entreprises. Certaines phases parasites peuvent être dues à une mauvaise homogénéité du mélange de départ, et non pas attribuables directement aux conditions de synthèse. Pour comparer plus facilement les différents résultats et conclure quant aux conditions optimales de synthèse, il vaut donc mieux raisonner sur la présence ou pas du composé intermédiaire $BaCa_2(BO_3)_2$. Les paramètres influant le plus sont la **nature de l'atmosphère et la présence d'agent fluorant**. Les meilleures conditions de synthèses sont donc :

- réaction sous atmosphère d'air, avec ajout d'un agent fluorant soit en une seule étape, soit en deux étapes.
- réaction sous atmosphère neutre, sans ajout d'un agent fluorant en une seule étape.

Dans la mesure où le fait de travailler **sous air** et de ne faire qu'**une seule étape** est la condition la moins contraignante expérimentalement, nous avons décidé de l'utiliser dorénavant pour la synthèse du composé BCBF. De plus, le pouvoir fluorant de NH_4F, HF étant plus important, cette source de fluor sera dorénavant utilisée.

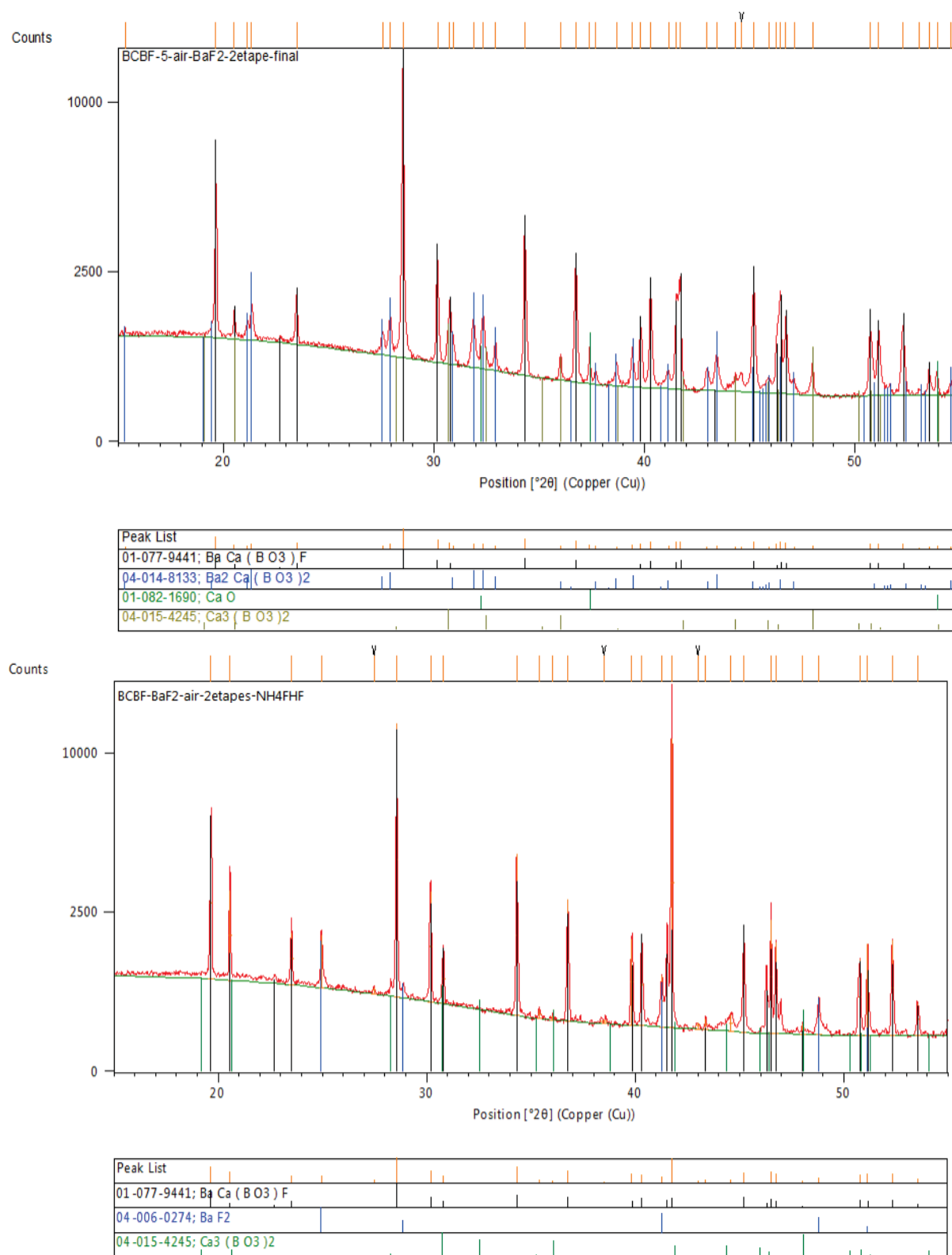


Figure 2.8 : Diffractogrammes des pastilles de *BCBF* synthétisées sous air, à partir de BaF_2 , en deux étapes, sans (haut) et avec (bas) ajout de NH_4F , HF lors de la seconde étape.

2.2.3 Dopage à l'Ytterbium : le problème de la compensation de charge.

2.2.3.1 Compensation de charge cationique ou anionique.

Si l'on se base sur les rayons ioniques des différents cations, l'insertion de l'ion luminescent Yb^{3+} peut se faire uniquement au niveau du site du calcium dans le $BCBF$. En effet, la différence de rayon ionique de l'ion Yb^{3+} avec l'ion Ba^{2+} est d'environ 35.6%, alors qu'elle n'est que de 11,6% avec l'ion Ca^{2+} [6]. Cependant, l'insertion d'un ion trivalent dans le site d'un cation divalent va entraîner un excédent de charge positive. Pour compenser la charge, deux modèles sans création de lacunes peuvent être envisagé : un co-dopage avec un cation monovalent, ou un excédent de charge négative.

Dans le cas d'une compensation de charge cationique, deux cas de figure peuvent être envisagés. Un dopage dans le site du calcium par des ions Na^+ , ou un dopage dans le site du baryum par des ions K^+ . On obtient alors les composés $Ba(Ca_{1-2x}Yb_xNa_x)BO_3F$ ou $(Ba_{1-x}K_x)(Ca_{1-x}Yb_x)BO_3F$. Le co-dopage par des ions K^+ dans le site du baryum est potentiellement intéressant dans la mesure où la plus petite distance baryum-calcium dans la maille de $BCBF$ est de $3,66\text{\AA}$, alors que les distances calcium-calcium ou baryum-baryum sont de l'ordre de $4,33\text{\AA}$ ³.

Dans le cas d'une compensation de charge par substitution anionique, une partie des ions F^- sera remplacée par des ions O^{2-} , et on obtiendra alors le composé $Ba(Ca_{1-x}Yb_x)BO_3(F_{1-x}O_x)$.

Le modèle de compensation de charge par substitution anionique a été testé par les auteurs de [4] et [7]. Cependant la qualité cristalline des cristaux obtenus n'est pas très bonne : on retrouve des défauts visibles à l'œil nu (centre diffusants, fissures [7]), voire un cristal complètement opaque pour [4] (Figure 2.9). Le co-dopage cationique par des ions sodium a été utilisé par les auteurs de [8] pour la croissance de monocristaux de $BCBF$ dopés Nd^{3+} . Il n'est jamais fait mention de la qualité des cristaux obtenus, mais les auteurs n'écartent pas la possibilité d'observer les deux phénomènes simultanément.

Dans la mesure où les cristaux dopés ytterbium obtenus dans [2] ne sont pas de bonne qualité, nous avons exploré la voie du co-dopage cationique. Afin de choisir l'ion alcalin (Na^+ ou K^+), des essais de réaction à l'état solide ont été entrepris.

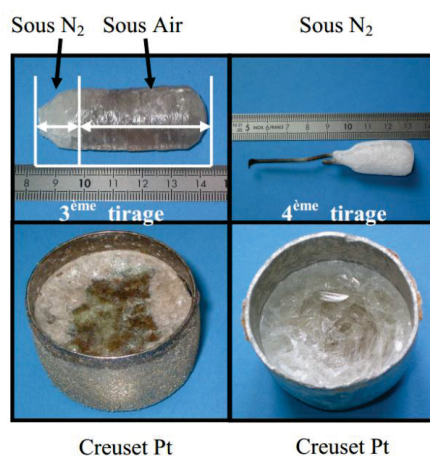


Figure 2.9 : Cristaux de $BCBF:Yb(5\%at)$ obtenus par la méthode Czochralski (haut) et photos des creusets après croissance (bas) dans le cas d'une compensation de charge par substitution anionique [2].

³ Ces distances ont été obtenues dans [2] à partir d'un affinement par la méthode Rietveld d'un monocristal de $BCBF$ non dopé.

2.2.3.2 Synthèses par réaction à l'état solide et caractérisation par DRX de *BCBF:Yb*.

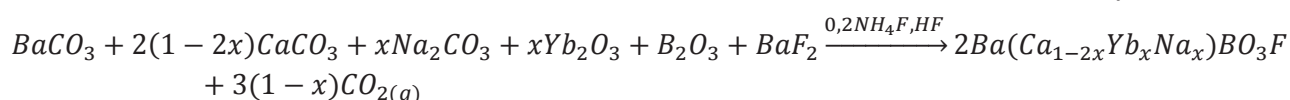
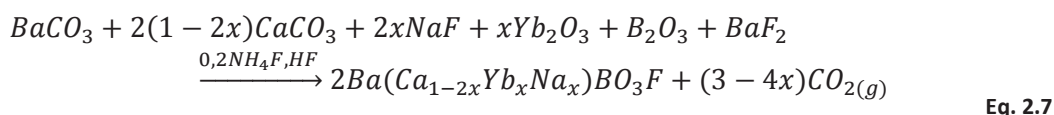
2.2.3.2.1 Co-dopage *Yb* – *Na* dans le site du calcium.

Le co-dopage du *BCBF* avec les ions Yb^{3+} et Na^+ peut se faire à partir de plusieurs réactifs : Yb_2O_3 , YbF_3 , Na_2CO_3 , NaF . Pour les ions Yb^{3+} , nous avons toujours considéré le réactif oxyde car *a priori* plus stable que l'analogue fluoré. Pour les ions Na^+ , nous avons testé les deux réactifs. Tout comme pour les composés CaF_2 et BaF_2 , la matière première NaF ne présente pas de pics de diffraction attribuables à Na_2O .

Les pastilles de *BCBF:Yb(3%at):Na(3%at)*⁴, ie $Ba(Ca_{0,94}Yb_{0,03}Na_{0,03})BO_3F$ ont été synthétisées par réaction à l'état solide (Eq. 2.7⁵) selon le protocole expérimental décrit en section 2.2.2.1, et en suivant le traitement thermique de la Figure 2.5. L'utilisation de NaF va introduire un léger excès de fluor, qui pourrait être utile pour inhiber la formation de phases de type oxyde pendant la synthèse.

Les diffractogrammes sont reportés dans la Figure 2.10 ci-dessous. Dans les deux cas, la phase majoritaire obtenue est bien celle du *BCBF*, avec des pics de diffraction décalés soit vers les petits angles, soit vers les grands angles. Ce « double » décalage des pics est expliqué par un changement des paramètres de maille : le paramètre de maille *a* est légèrement plus grand, tandis que le paramètre de maille *c* est légèrement plus petit (Tableau 2.2).

Cependant, la seule comparaison des diffractogrammes ne permet pas de discriminer l'utilisation préférable de l'un des deux réactifs, NaF ou Na_2CO_3 .

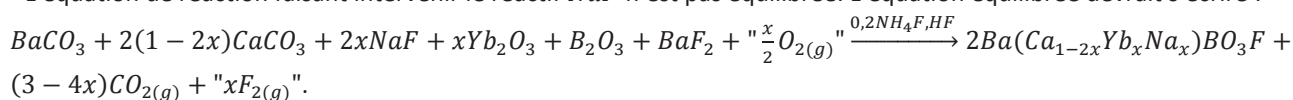


Paramètres de maille	<i>BCBF</i> non dopé	<i>BCBF</i> dopé <i>Yb</i> et <i>Na</i> 3%
<i>a</i> (Å)	9,0481(6)	9,0495(3)
<i>c</i> (Å)	4,3258(2)	4,3320(1)
<i>V</i> (Å ³)	306,70(3)	307,24(2)

Tableau 2.2 : Comparaison des paramètres de maille des composés frittés *BCBF* non dopé et co-dopé *Yb* et *Na*, obtenus par affinement des diffractogrammes (sans tenir compte des phases parasites).

⁴ Nous avons fixé la teneur en ytterbium à 3%, de sorte à ce qu'un cristal de 5mm de long absorbe 90% du rayonnement à 980nm (longueur d'onde d'émission des diodes laser infra-rouge utilisées pour les tests lasers).

⁵ L'équation de réaction faisant intervenir le réactif NaF n'est pas équilibrée. L'équation équilibrée devrait s'écrire :



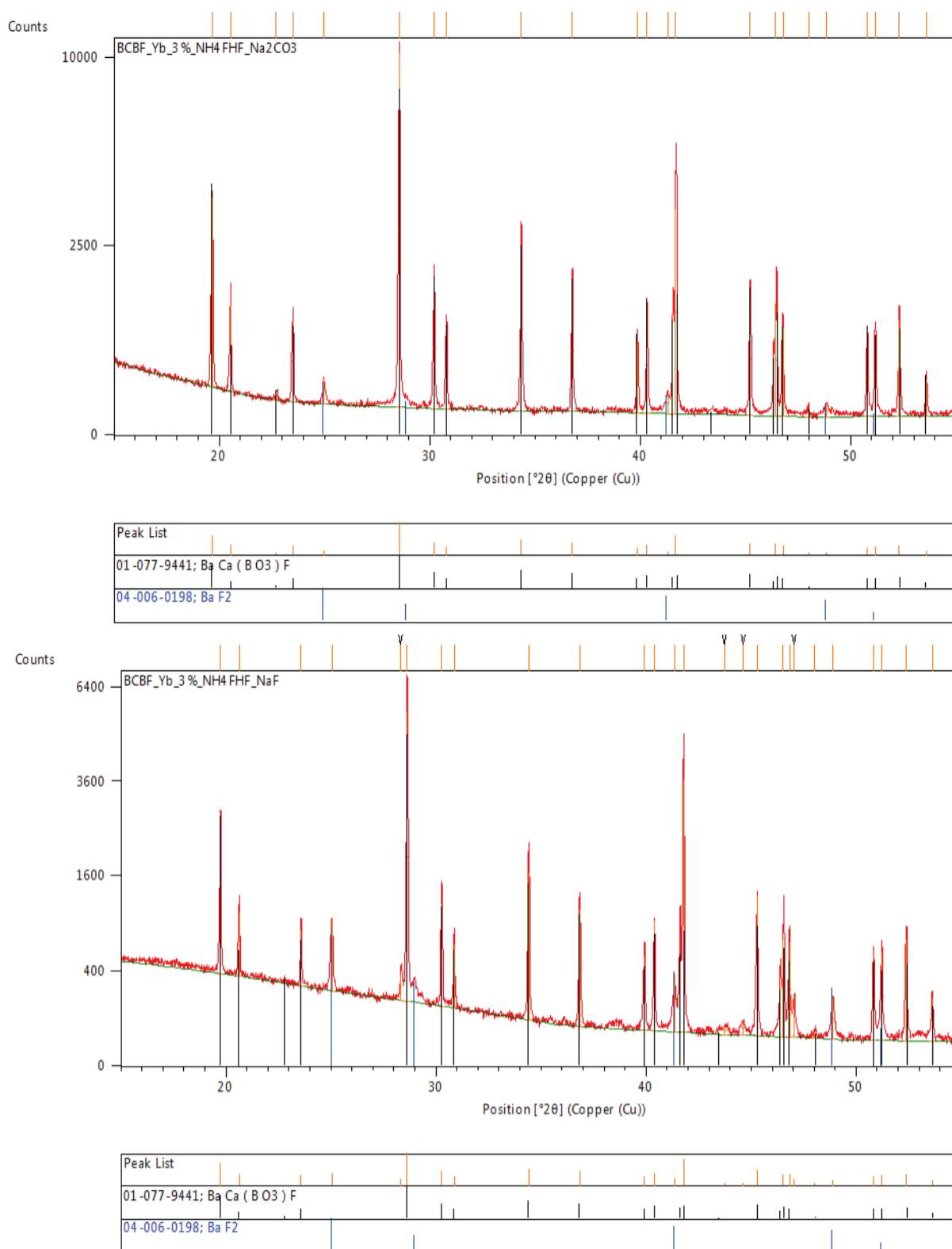
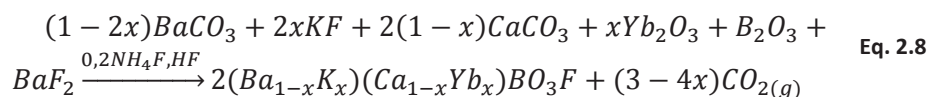


Figure 2.10 : Diffractogrammes des pastilles de *BCBF: Yb(3%at); Na(3%at)* synthétisées sous air, avec ajout de *NH₄F*, *HF*, à partir du réactif *Na₂CO₃* (haut) et à partir du réactif *NaF* (bas).

2.2.3.2.2 Co-dopage *Yb – K* dans les sites du calcium et du baryum.

Le co-dopage se fait ici à partir du réactif *KF* selon l'Eq. 2.8 (avec $x = 0.03$ comme précédemment), suivi du même traitement thermique que pour les pastilles co-dopées *Yb/Na*.



Le diffractogramme résultant est présenté en Figure 2.11.

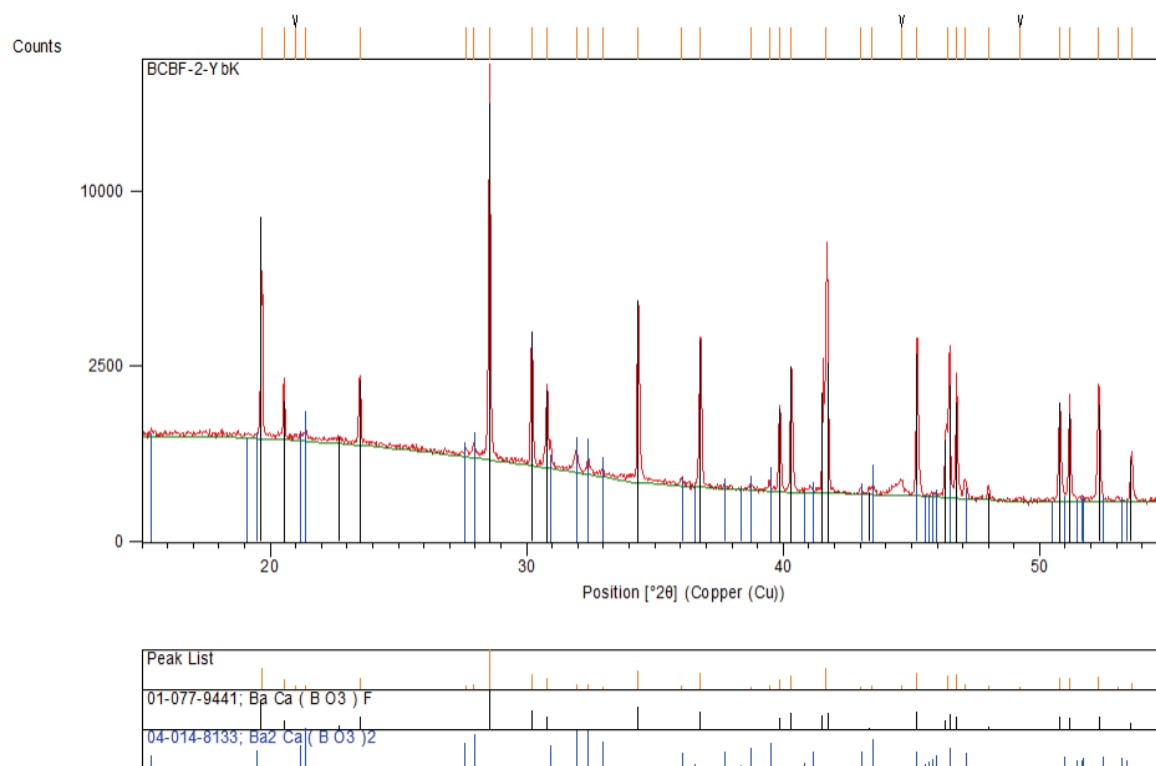


Figure 2.11 : Diffractogramme de la pastille de *BCBF:Yb(3%):K(3%)* synthétisée sous air, avec ajout de NH_4F , HF , à partir du réactif KF .

En plus d'une phase majoritaire de *BCBF*, on remarque la présence de pics de diffraction de faibles intensités qui pourraient être attribués au composé intermédiaire $Ba_2Ca(BO_3)_2$. On ne trouve cependant pas d'autres phases parasites qui pourraient résulter d'une réaction non totale⁶. De plus, les paramètres de maille du composé non dopé et du composé co-dopé *Yb/K* sont extrêmement proches (Tableau 2.3), ce qui semble cohérent avec la compensation des rayons ioniques entre les différentes espèces ($r_{K^+} > r_{Ba^{2+}}$ et $r_{Yb^{3+}} < r_{Ca^{2+}}$). Cependant, si l'on considère la présence du réactif intermédiaire, il semblerait que la compensation de charge par le potassium soit moins intéressante que celle par le sodium.

Paramètres de maille	<i>BCBF</i> non dopé	<i>BCBF</i> dopé <i>Yb</i> et <i>K</i>
a (Å)	9,0481(6)	9,0472(3)
c (Å)	4,3258(2)	4,3329(3)
V (Å ³)	306,70(3)	307,14(2)

Tableau 2.3 : Comparaison des paramètres de maille du *BCBF* non dopé et co-dopé *Yb* et *K*, obtenus par affinement des diffractogrammes (sans tenir compte des phases parasites).

2.2.3.3 Mesure des déclins de fluorescence.

La comparaison précédente des diffractogrammes ne suffit pas nécessairement à discriminer clairement un type de substitution cationique ou un réactif en particulier. Nous avons donc voulu comparer le temps de vie radiatif de l'ion Yb^{3+} dans le niveau $^2F_{5/2}$ pour les différents essais de co-dopage. Dans le

⁶ Le large pic non expliqué, et situé à $2\theta \approx 45^\circ$, est en fait dû au porte-échantillon.

cas des ions Yb^{3+} , le temps de vie radiatif est très difficile à mesurer à cause des phénomènes de réabsorption. Pour s'en affranchir partiellement, les pastilles obtenues par frittage sont broyées à une granulométrie fixée (taille des grains inférieures à $60\mu m$), puis la poudre est étalée sur une lame de verre. Le temps de vie expérimental est alors obtenu à partir de la courbe du déclin de fluorescence par l'Eq. 2.9 :

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau_{exp}} \quad \text{Eq. 2.9}$$

où $N(t)$ est le nombre d'ions Yb^{3+} se désexcitant de façon radiative en fonction du temps.

Le schéma expérimental est donné en Figure 2.12. L'excitation se fait à $900nm$ à l'aide d'un OPO (Oscillateur Paramétrique Optique). Le faisceau est alors focalisé sur les fentes d'entrée d'un monochromateur Acton SP2300 de la marque Princeton Instruments, par un système de lentilles. Ce monochromateur possède trois réseaux différents : deux réseaux blazés à $500nm$ (1200 traits/mm et 300 traits/mm) ainsi qu'un réseau de 600 traits/mm blazé à $1200nm$. Nous avons utilisé ce dernier pour détecter, au moyen d'une cellule $InGaAs$, le signal de fluorescence à $1030nm$.

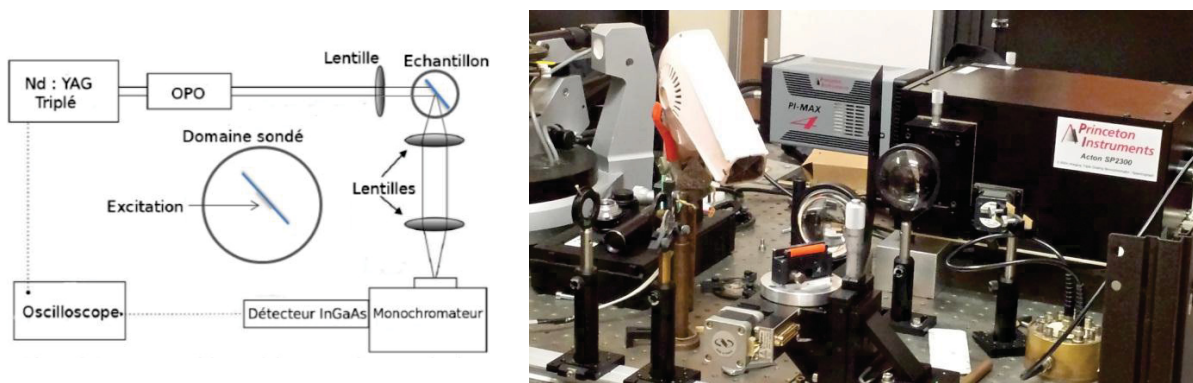


Figure 2.12 : Schéma expérimental (gauche) et photo (droite) de la mesure du déclin de fluorescence.

Pour chaque échantillon, plusieurs mesures dans différentes zones ont été effectuées, et le temps de vie expérimental moyen a été reporté dans le Tableau 2.4. Le déclin de fluorescence des trois échantillons est reporté en Figure 2.13. Les temps de vie expérimentaux des différents échantillons sont très proches, et il est donc difficile de choisir une composition plus qu'une autre.

Echantillon	$BCBF:Yb(3\%):Na(3\%)$ à partir de Na_2CO_3	$BCBF:Yb(3\%):Na(3\%)$ à partir de NaF	$BCBF:Yb(3\%):K(3\%)$ à partir de KF
Temps de vie expérimental moyen (ms)	0,68(2)	0,65(2)	0,67(3)

Tableau 2.4 : Comparaison des temps de vie expérimentaux moyens pour différents types de compensation de charge cationique.

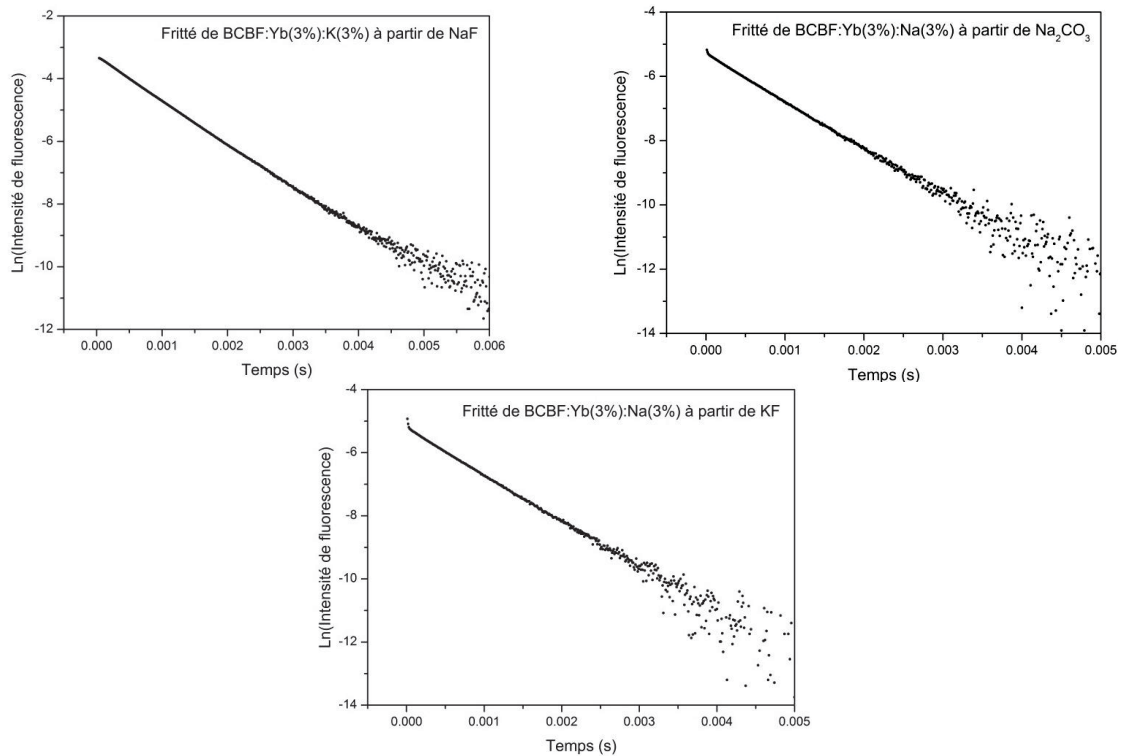


Figure 2.13 : Déclins de fluorescence pour les pastilles frittées de *BCBF* dopés *Yb/Na* à partir de *NaF* (haut à gauche) et à partir de *Na₂CO₃* (haut à droite), et de *BCBF* dopé *Yb/K* à partir de *KF* (bas).

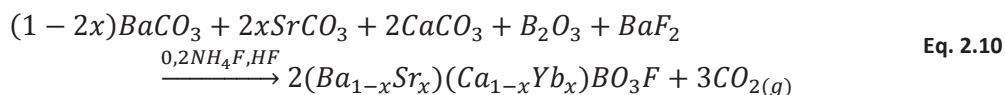
En conclusion, le choix du compensateur de charge cationique dans le composé *BCBF:Yb* est assez difficile. En se basant sur les résultats de diffraction, le co-dopage aux ions K^+ semble légèrement moins intéressant car il présente la phase du composé intermédiaire $BaCa_2(BO_3)_2$. Et comme les temps de vie expérimentaux sont très proches, nous avons finalement choisi d'opter pour le co-dopage aux ions Na^+ . Quant au choix du réactif de départ, pour essayer d'assurer la bonne stœchiométrie en fluor, et pour empêcher une compensation de charge partielle par l'oxygène dans le site du fluor, nous avons choisi le réactif *NaF*.

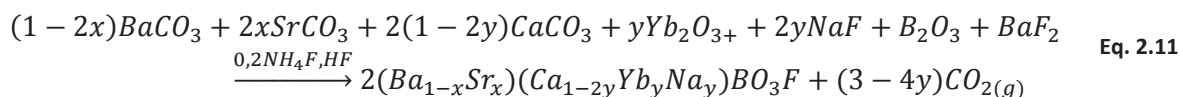
2.2.4 Substitution partielle du baryum par le strontium en vue de renforcer la tenue mécanique du *BCBF*.

Les travaux de [2] ont montré que le composé *BCBF* est un matériau mou et très fragile. Cela peut poser des problèmes à la fois lors de l'étape de polissage (fissures si la pression appliquée est trop grande, entraînant éventuellement des inclusions d'abrasifs) et lors des tests lasers. On peut alors espérer améliorer la tenue mécanique en insérant un cation plus petit dans le site du baryum. Nous avons choisi le strontium ($r_{Sr^{2+}(11)} = 140pm$ et $r_{Ba^{2+}(11)} = 157pm$ [6]).

2.2.4.1 Synthèses par réaction à l'état solide.

Les composés $(Ba_{1-x}Sr_x)CaBO_3F$ et $(Ba_{1-x}Sr_x)(Ca_{1-2y}Yb_yNa_y)BO_3F$ ont été synthétisés par réaction à l'état solide, selon les Eq. 2.10 et Eq. 2.11. Le protocole expérimental et le traitement thermique appliqué sont les mêmes qu'en section 2.2.3.2.





De même que précédemment, les taux de dopants (*Sr*, *Yb* et *Na*) font référence exclusivement aux quantités prélevées et non pas aux teneurs réelles dans la phase, dans la mesure où aucune mesure de composition chimique n'a été effectuée sur les composés frittés.

2.2.4.2 Étude de la solution solide entre le baryum et le strontium dans le *BCBF*.

La Figure 2.14 reporte la comparaison des diffractogrammes des composés frittés du *BCBF* non dopé, avec un taux de *Sr* variant entre $x = 0$ et $x = 0,30$. On constate la présence de phases parasites dès $x = 0,15$ dont l'identification est difficile, de par la grande diversité de composés borates existants, et de par la possibilité de faire des solutions solides (*Sr*, *Ba*).

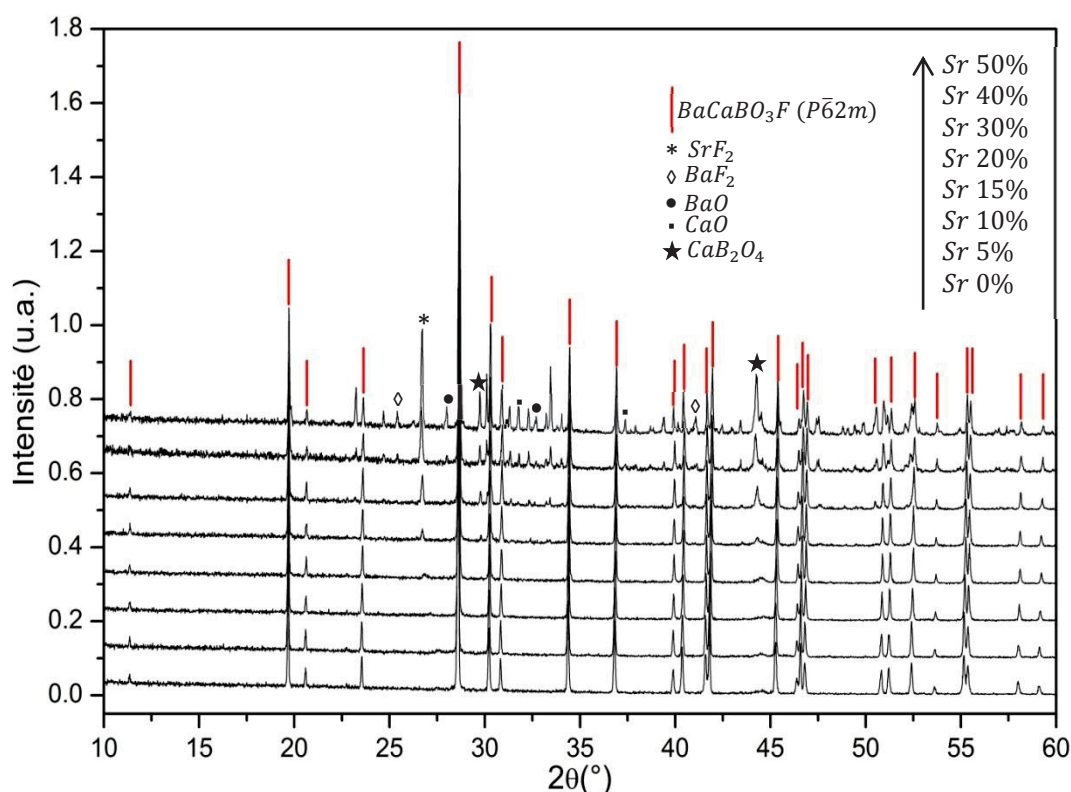


Figure 2.14 : Diffractogrammes comparés de $(Ba_{1-x}Sr_x)CaBO_3F$ pour différentes teneur en strontium.

La proportion de phase parasite augmente avec le taux de substitution x de strontium, et les pics de diffraction du composé *BCBF* sont décalés vers les grands angles lorsque x augmente. Cela confirme que le strontium s'insère effectivement dans la structure. En effet, la variation des paramètres de maille représentée sur la Figure 2.15 est presque linéaire pour $0 \leq x \leq 0,15$. Dans la mesure où le composé "*SrCaBO₃F*" n'existe pas (les essais de synthèse par réaction à l'état solide ne donnent pas la bonne phase), il n'y a pas de solution solide totale.

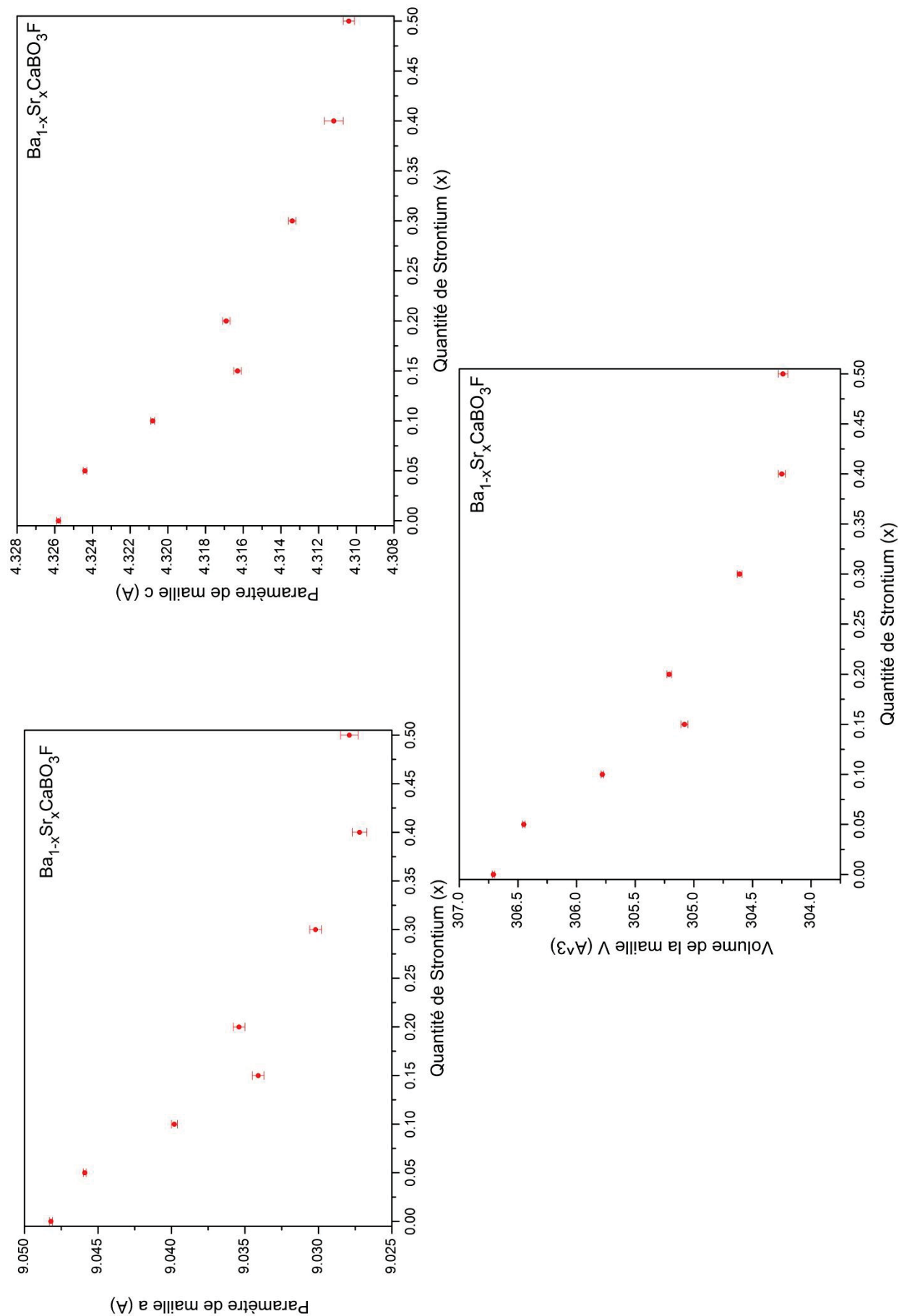


Figure 2.15 : Evolution des paramètres de maille de $(Ba_{1-x}Sr_x)CaBO_3F$ en fonction de la teneur en strontium.

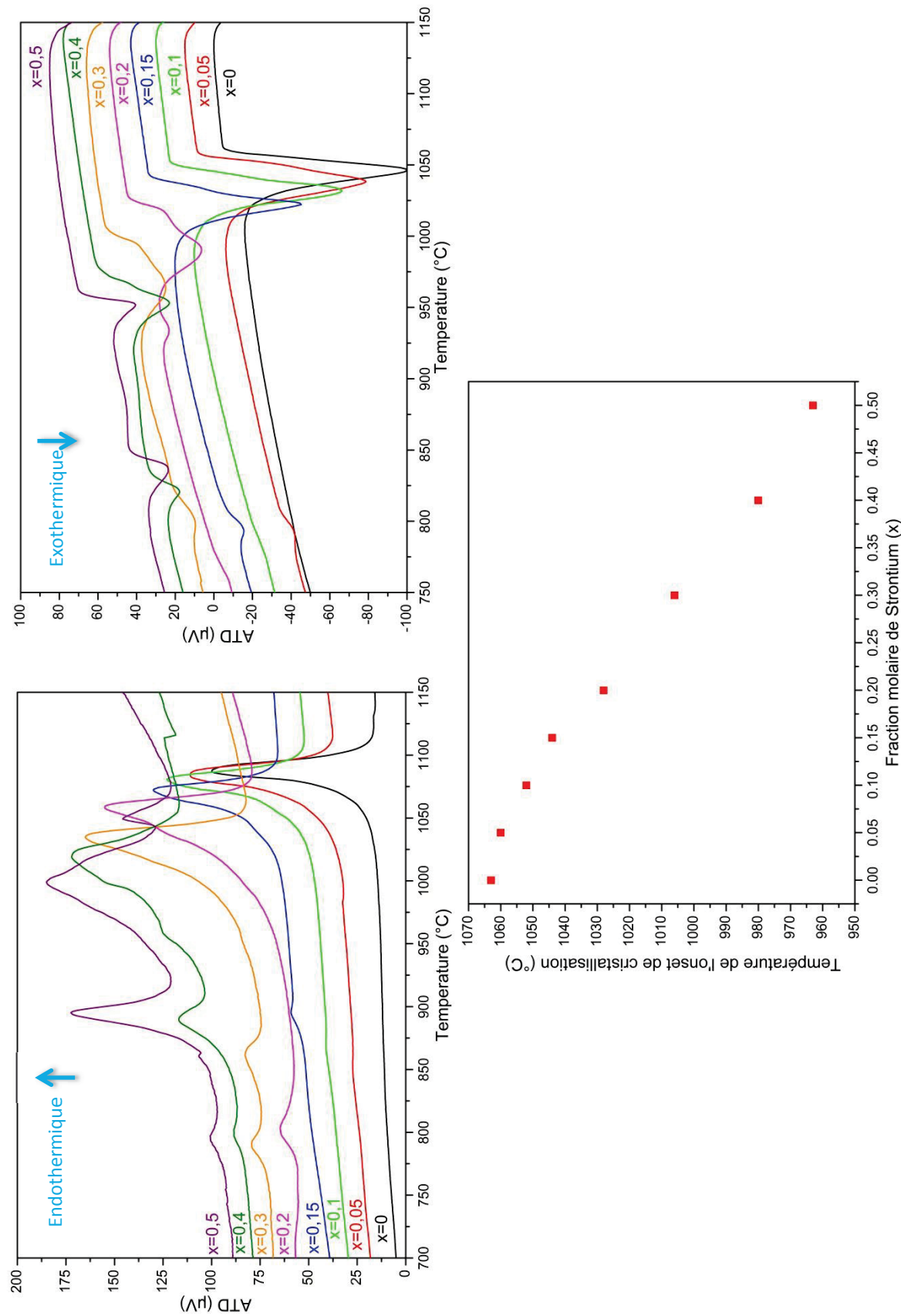


Figure 2.16 : Résultats ATD pour les compositions frittées $Ba_{1-x}Sr_xCaBO_3F$ lors de la montée (haut, à gauche), et de la descente (haut, à droite) en température. La température de l'onset de cristallisation est reportée en bas.

La caractérisation par ATD des différents mélanges frittés est présentée en Figure 2.16. Les thermogrammes ont été réalisés en creuset d'alumine, avec une rampe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1200°C . Le creuset de référence est rempli de poudre d'alumine calcinée, qui est stable dans le domaine de température étudié.

À partir de $x = 0,15$, le pic principal à la fusion et à la cristallisation présente un ou plusieurs épaulements. Ainsi, la limite de solution solide permettant de conserver un comportement congruent à la fusion semble se situer vers $x = 0,1$. L'insertion de strontium dans la matrice de *BCBF* s'accompagne d'un abaissement de la température d'onset du pic de cristallisation.

2.2.4.3 *BCBF* substitué au strontium, et co-dopé ytterbium et sodium.

Une étude similaire à celle de la section 2.2.4.2 a été menée sur le composé dopé $\text{Yb}^{3+}/\text{Na}^{+}$ et « renforcé » au strontium. Dans cette étude, le taux de strontium varie entre $0 \leq x \leq 0,3$ et le taux des dopants (ytterbium et sodium) est fixé à $y = 0,03$.

Les diffractogrammes comparés sont représentés en Figure 2.17. Les réactifs de départ du composé pour $x = 0,05$ ont probablement été mal mélangés, dans la mesure où c'est le seul à présenter une phase parasite vers $2\theta \approx 25^{\circ}$. L'évolution des paramètres de maille est reportée en Figure 2.18. La tendance semble être plus linéaire jusqu'à $x = 0,2$, alors que les premières phases parasites apparaissent (majoritairement SrF_2) vers $x = 0,15$ comme pour les mélanges $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CaBO}_3\text{F}$ (Figure 2.14).

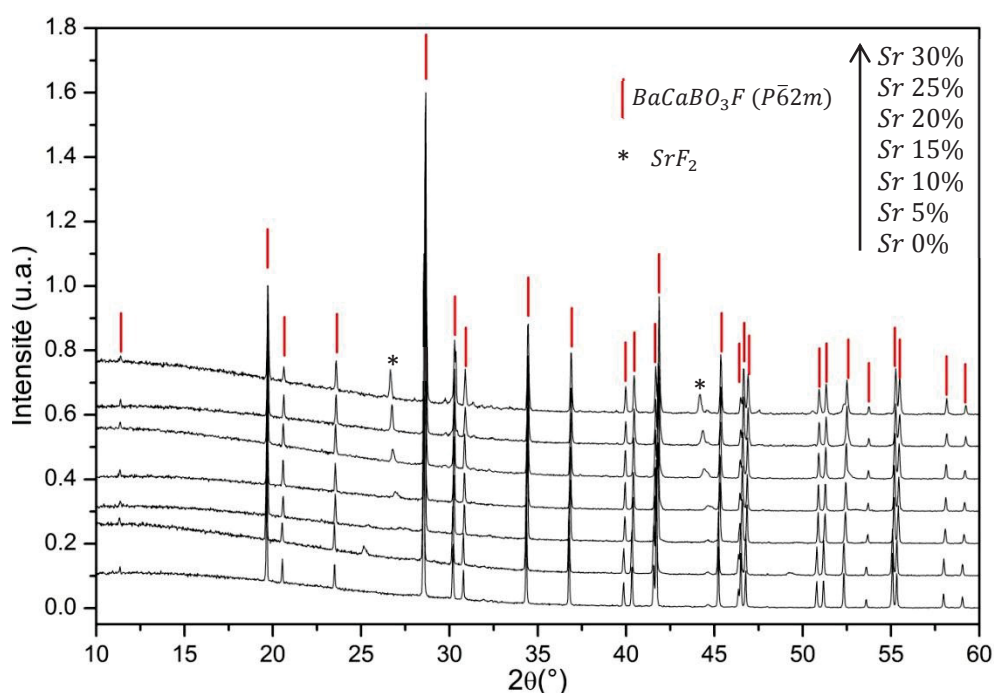


Figure 2.17 : Diffractogrammes comparés des pastilles de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ca}_{0,94}\text{Yb}_{0,03}\text{Na}_{0,03})\text{BO}_3\text{F}$ pour différentes teneurs en strontium.

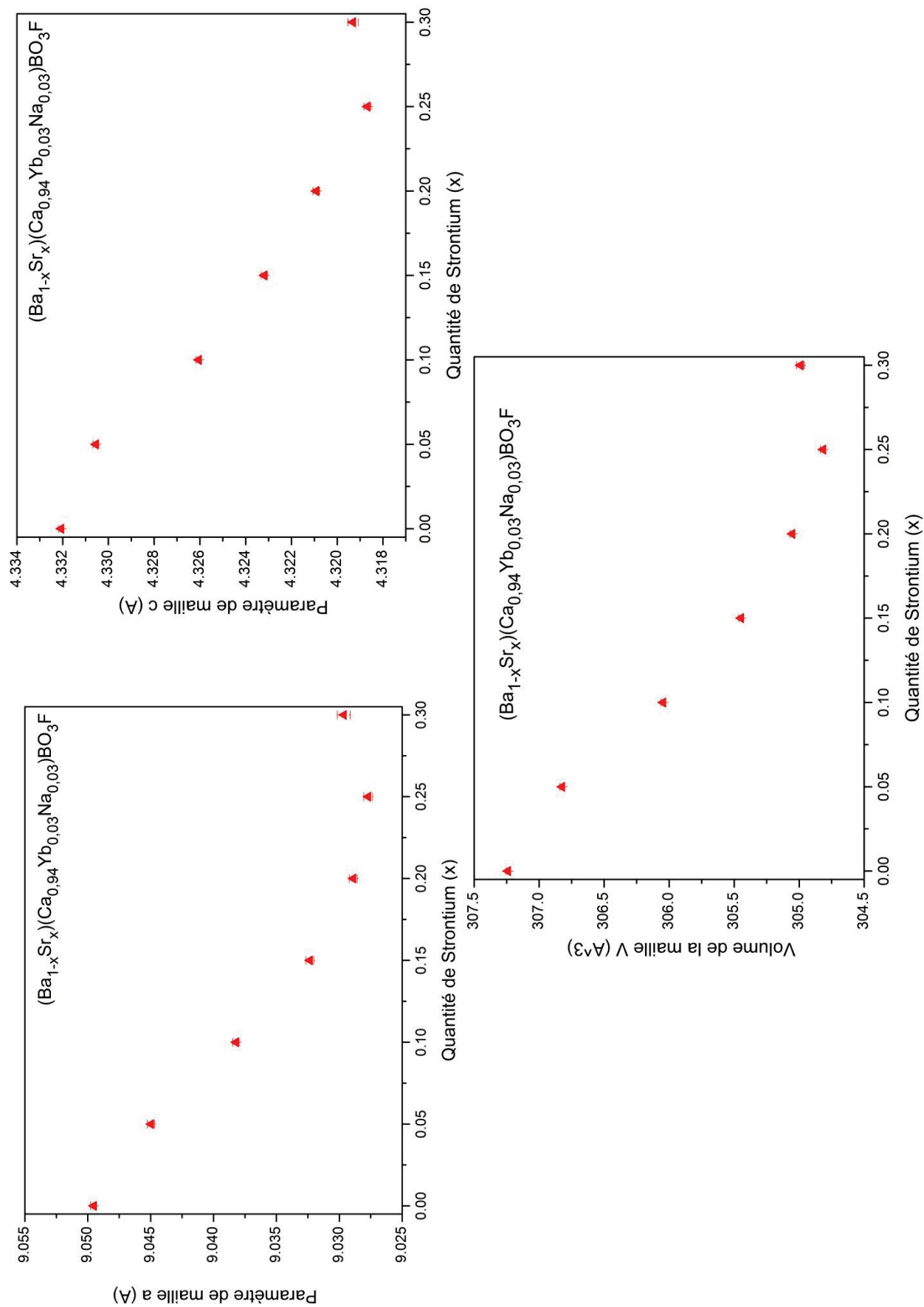


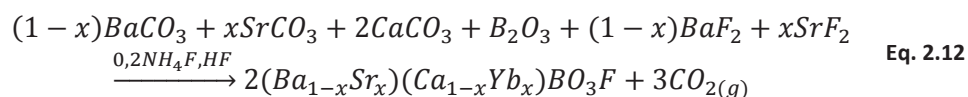
Figure 2.18 : Evolution des paramètres de maille de $(Ba_{1-x}Sr_x)(Ca_{0.94}Yb_{0.03}Na_{0.03})BO_3F$ en fonction de la teneur en strontium.

2.2.4.4 Résumé de la substitution partielle de baryum par du strontium dans le *BCBF*.

Les essais de réaction à l'état solide menés dans la section 2.2.4 démontrent que l'insertion de strontium dans la matrice *BCBF* non dopée et dopée aux ions Yb^{3+} est possible même si, assez rapidement, des phases parasites se forment simultanément à la phase de *BCBF*. Cela est dû à l'absence de solution solide totale entre $BaCaBO_3F$ et " $SrCaBO_3F$ ".

L'insertion de strontium ayant pour but de renforcer la tenue mécanique du matériau, et sachant que le nombre de phases parasites pour $x = 0,1$ est encore faible, nous avons opté pour la croissance de cristaux de cette composition. Le temps de vie expérimental d'une pastille frittée de composition $(Ba_{0,9}Sr_{0,1})(Ca_{0,94}Yb_{0,03}Na_{0,03})BO_3F$ a été mesuré, et on trouve $\tau_{exp} = 0,76(2)ms$, ce qui est légèrement plus élevé que dans le cas du composé fritté $Ba(Ca_{0,94}Yb_{0,03}Na_{0,03})BO_3F$, pour lequel on obtient $\tau_{exp} = 0,65(2)ms$.

Lors de ces essais de synthèse, l'ajout de strontium s'est fait uniquement à partir du réactif $SrCO_3$ (pris sur $BaCO_3$). Rien n'empêche *a priori* d'ajouter en proportion équivalente les réactifs $SrCO_3$ et SrF_2 selon l'Eq. 2.12. Le dopage selon ce protocole n'a pas été étudié durant ce travail.



2.2.5 Cristallogenèse par la méthode Czochralski.

2.2.5.1 Matériau dopé ytterbium : $Ba(Ca_{0,96}Yb_{0,03}Na_{0,03})BO_3F$.

En se basant sur les essais de réaction à l'état solide (section 2.2.3), la croissance de monocristaux de *BCBF* dopés ytterbium a été faite à partir du réactif NaF , et la composition du bain fixée à $BaCa_{0,94}Yb_{0,03}Na_{0,03}BO_3F$ ⁷. La pureté des matières premières est reportée dans le Tableau 2.5. Un schéma du montage expérimental est présenté en Figure 2.19, et les paramètres importants de croissance pour les différents essais sont indiqués dans le Tableau 2.6. Au cours de tous nos essais de croissance, le creuset est initialement rempli à 90%. Les photos des cristaux obtenus sont reportées en Figure 2.20. La fraction cristallisée correspond à 20% environ.

Réactifs	$BaCO_3$	$CaCO_3$	Yb_2O_3	NaF	B_2O_3	BaF_2
Pureté	99,9%	99,95%	99,998%	99,995%	99,98%	99,995%

Tableau 2.5 : Pureté des matières premières utilisées pour la croissance de monocristaux de composition souhaitée $BaCa_{0,94}Yb_{0,03}Na_{0,03}BO_3F$.

⁷ Pour le frittage, les matières premières ont été broyées dans un mortier en porcelaine, puis homogénéisé au Turbula. Dans la mesure où nous avons une grande quantité de poudre à compacter (environ 130g), nous avons utilisé une presse isostatique plutôt qu'une presse uniaxiale.

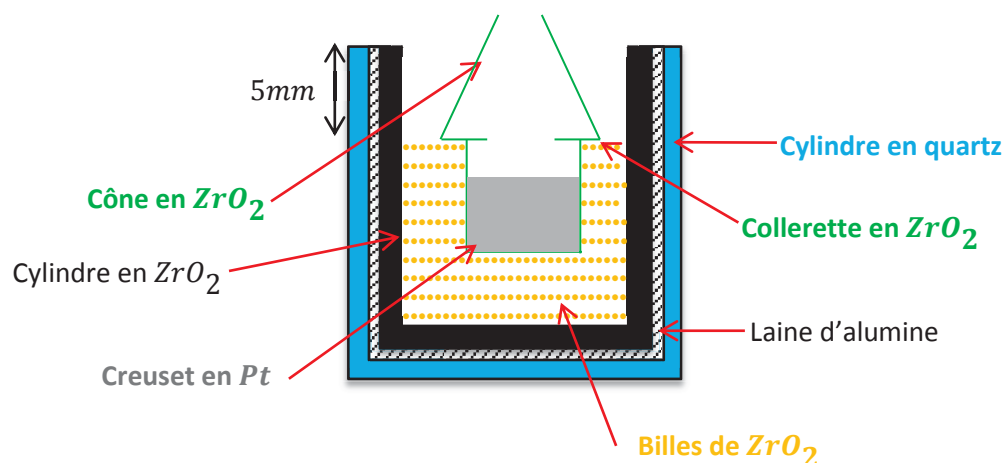


Figure 2.19 : Schéma du montage inférieur utilisé pour la croissance par la méthode Czochralski. Le haut du cylindre en quartz est tangent au haut des spires à induction.

Cristal		CZ01	CZ02	CZ03
Creuset		Pt		
Diamètre		40 mm		
Volume		36 cm ³		
Atmosphère		N ₂	N ₂	Air
Affinage	Longueur (mm)	10	12,4	8
	Diamètre (mm)	6	6	6
	vitesse _{rotation} (rpm)	20	5	5
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	0,4	0,4	0,4
Tête	½ angle (°)	45	45	45
	vitesse _{rotation} (rpm)	20	5	5 puis 0
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	0,3	0,3	0,3
Corps	Longueur (mm)	28	26	24
	Diamètre (mm)	16	16	16
	vitesse _{rotation} (rpm)	20	5	0
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	0,2	0,2	0,2
Pied	½ angle (°)	65	65	65
	vitesse _{rotation} (rpm)	20	5	0
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	0,3	0,3	0,3
Germe	Orientation	\vec{c}	\vec{c}	\vec{c}
	Nature	BCBF non dopé de [2]	BCBF non dopé de [2]	BCBF non dopé de [2]

Tableau 2.6 : Paramètres de croissance des monocristaux de composition souhaitée $BaCa_{0,94}Yb_{0,03}Na_{0,03}BO_3F$.



Figure 2.20 : Cristaux (a) et creusets après tirage (b) des monocristaux de composition souhaitée $BaCa_{0,94}Yb_{0,03}Na_{0,03}BO_3F$ CZ01 (1), CZ02 (2) et CZ03 (3). Les flèches blanches en pointillés sur la figure 1a indiquent les plans de clivage pour le cristal CZ01.

Le co-dopage par des ions Na^+ améliore sensiblement la qualité des cristaux dopés Yb^{3+} par comparaison à ceux obtenus dans [2] et reportés à la Figure 2.9.

Le cristal CZ01 présente plusieurs plans de clivage qui sont perpendiculaires à la direction de croissance (axe \vec{c} ; flèches blanches à la Figure 2.20 – 1a). De plus, on peut observer un effet de cœur au centre du cristal qui semble inclure moins de défauts (voir Figure 2.21). La présence d'inclusions est confirmée par les courbes ATD du monocristal broyé : plusieurs pics de cristallisation sont observés lors des cycles de refroidissement du mélange fondu (Figure 2.22). Cependant, le diffractogramme ne présente pas d'autres pics que celui de la phase $BCBF$.

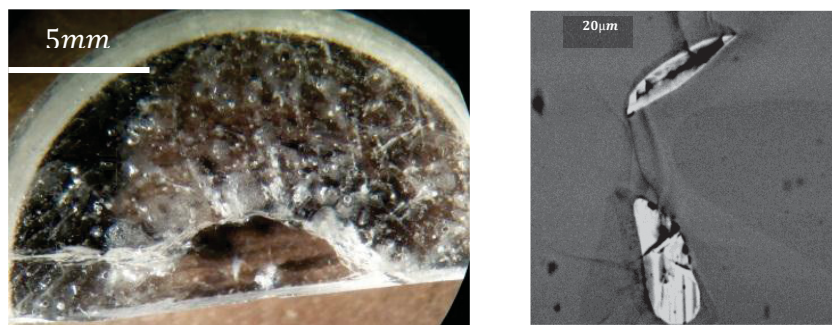


Figure 2.21 : Plan de clivage dans le corps du cristal CZ01 observé à la loupe binoculaire (gauche) et cliché MEB en électrons rétrodiffusés du cristal CZ01 (droite).

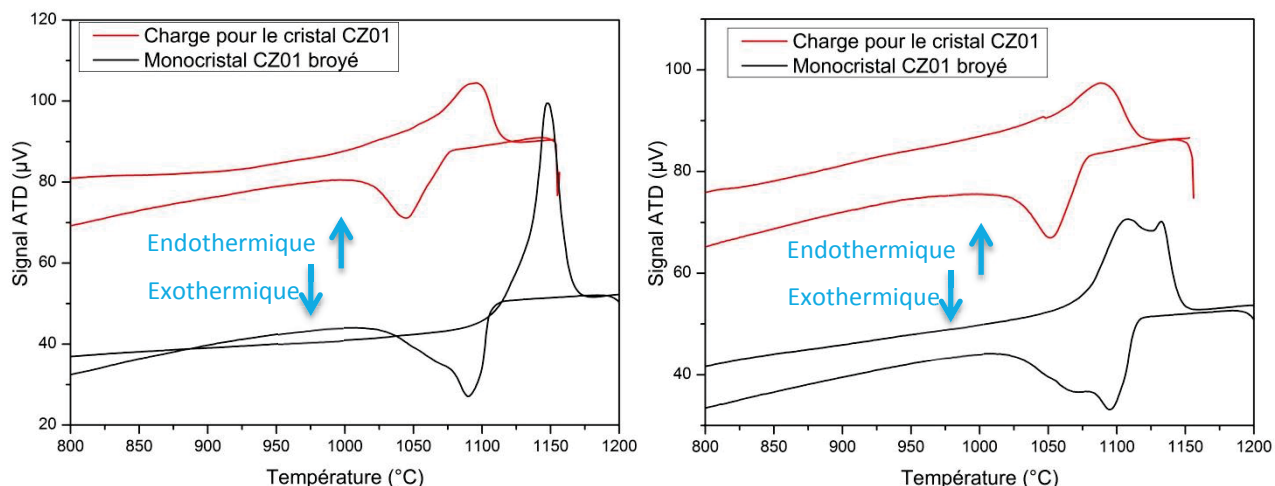


Figure 2.22 : Premier (gauche) et deuxième (droite) cycles d'ATD pour la charge et le monocristal broyé CZ01. Les rampes de montée et de descente sont fixées à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Afin de réduire cet effet de cœur, la vitesse de rotation lors de la croissance du cristal CZ02 a été baissée jusqu'à 5rpm . De plus, un excès de NaF de 100% a été introduit lors du remplissage du creuset. Cet excès de NaF a pour but de compenser l'éventuelle oxydation du réactif fluoré lors de la préparation de la charge qui se fait sous atmosphère air (la croissance se faisant sous atmosphère neutre d'azote). Le cristal obtenu est de bonne qualité, et ne présente plus d'effet de cœur ni d'inclusions dans la partie du corps (d'après les courbes ATD Figure 2.23). De même, nous n'observons pas de plans de clivage. Cependant, lors de la croissance, on observe de l'évaporation qui conduit à un léger dépôt mal cristallisé au niveau du porte-germe. De plus, le pied du cristal présente des inclusions qui sont attribuées au composé BaF_2 par DRX (Figure 2.24).

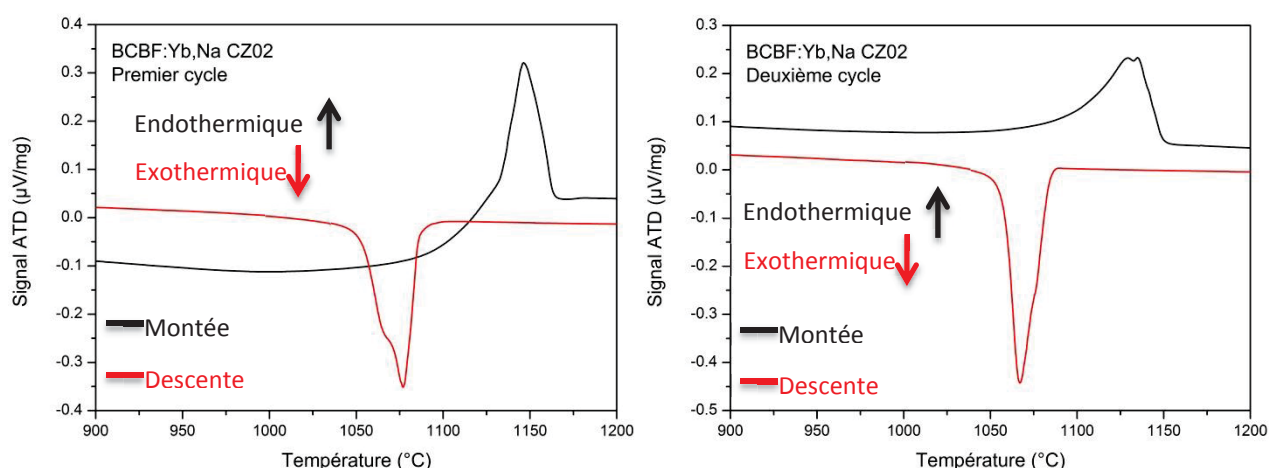


Figure 2.23 : Thermogrammes du premier cycle (gauche) et du deuxième cycle (droite) d'un monocristal broyé du tirage CZ02. Les rampes de température sont de 10 °C/min.

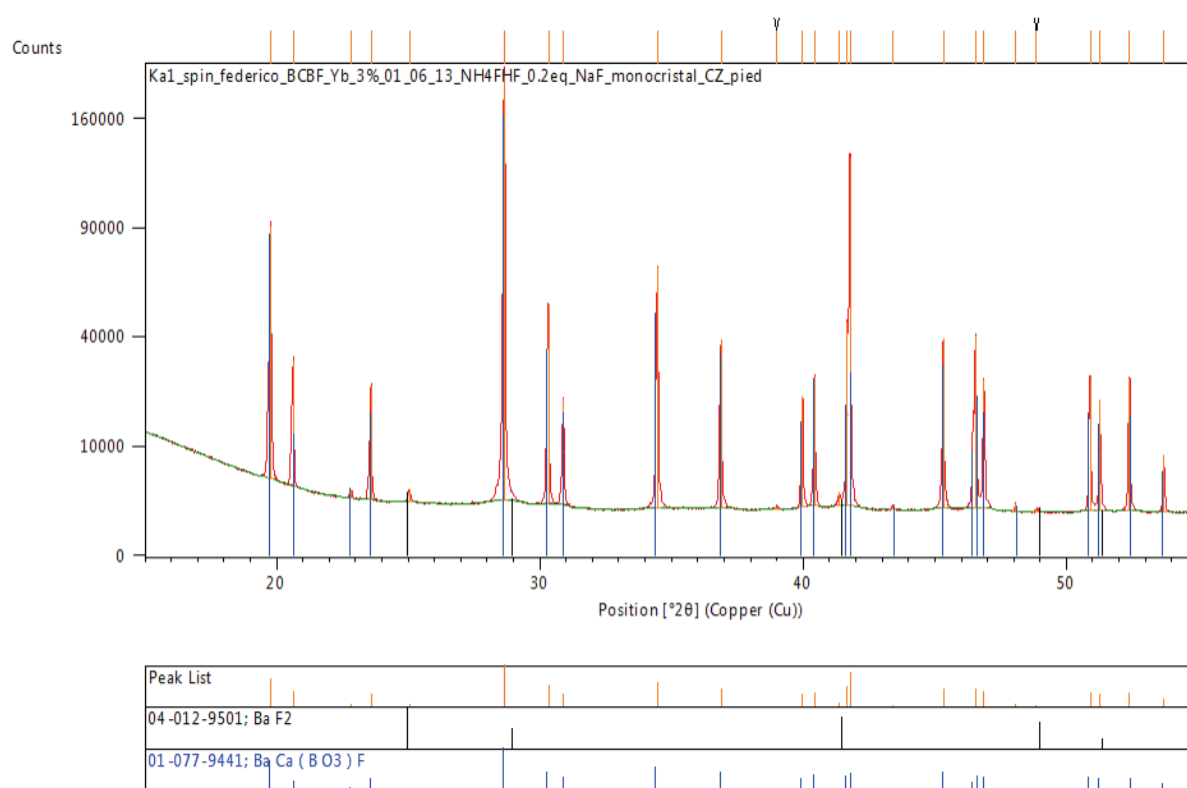


Figure 2.24 : Diffractogramme d'une partie du pied du cristal CZ02 broyé.

Les conditions de croissance du cristal CZ03 (Tableau 2.6) sont identiques à celles du CZ02, à la différence de l'atmosphère de croissance qui est cette fois sous air. Il faut cependant mentionner que lors de la croissance (entre la partie de la tête et du corps), le moteur de rotation a cessé de fonctionner, et il n'était pas possible de le redémarrer sans devoir stopper toute la croissance. Le cristal obtenu présente une coloration jaunâtre, et le bain après tirage présente des zones vertes (Figure 2.20 3b). De plus, à la différence du bain après tirage du cristal CZ01 (Figure 2.20 1b), la morphologie des cristaux en surface du bain n'est pas hexagonale, mais semble plus rectangulaire, ce qui nous laisse penser que le bain n'est pas monophasé. Cela est confirmé par les diffractogrammes comparés des bains après tirage pour les croissances CZ01 et CZ03 (Figure 2.25).

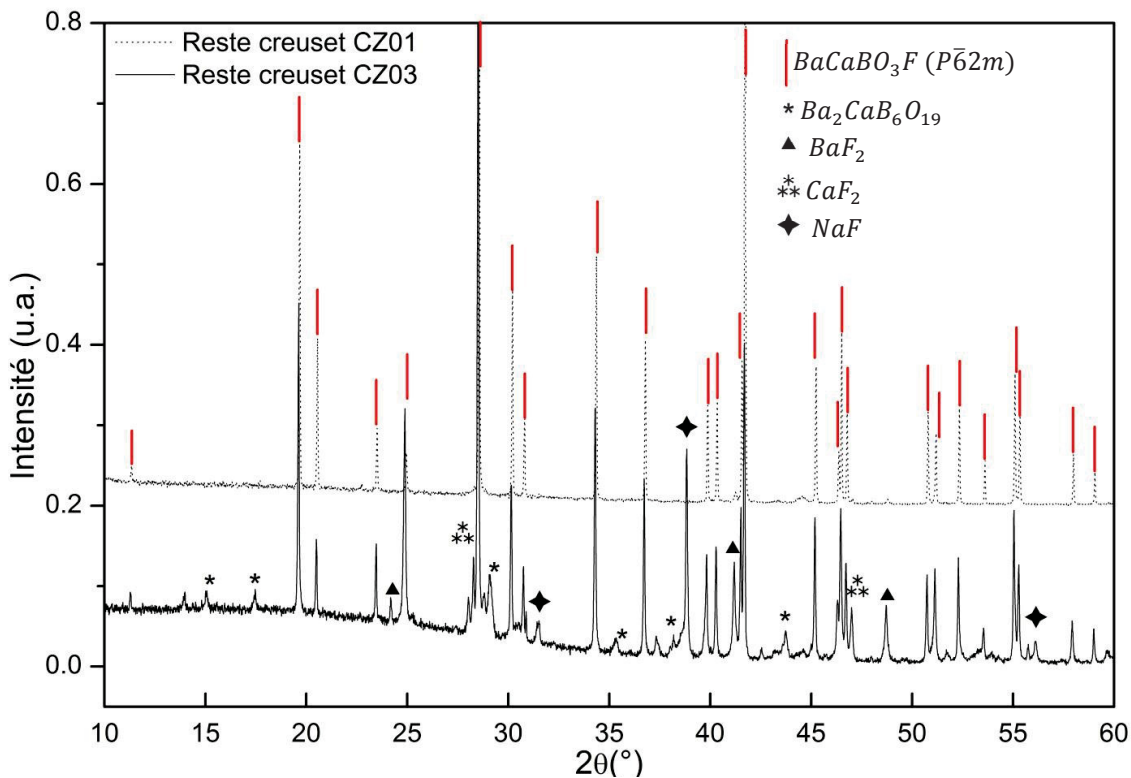


Figure 2.25 : Diffractogrammes comparés du bain restante dans le creuset après les croissances CZ01 (traits pointillés) et CZ03 (traits pleins). Les bâtonnets rouges représentent les pics caractéristiques de la phase de BCBF.

Les trois essais de croissance ci-dessus montre que les meilleures conditions de croissance pour le BCBF:Yb:Na correspondent à une **atmosphère neutre (N_2)**, avec une **faible vitesse de rotation ($5rpm$)**⁸.

2.2.5.2 BCBF substitué au strontium.

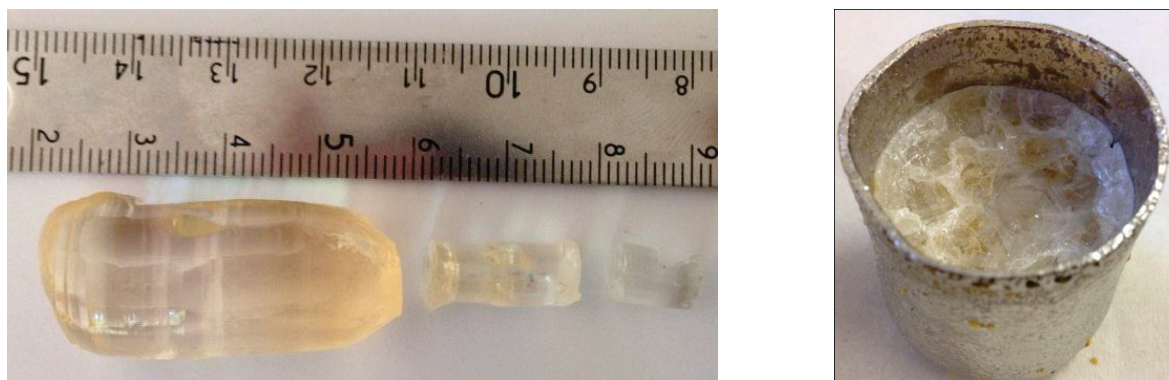
Le taux de strontium dans la charge a été fixé à 10% pour espérer observer une évolution significative de la dureté du matériau. La pureté des matières premières utilisées est indiquée dans le Tableau 2.7. Les paramètres importants de croissance sont quant à eux indiqués dans le Tableau 2.8, et la photo du cristal obtenu est reportée en Figure 2.26 (fraction cristallisée de 20%). Le montage expérimental est identique à celui de Figure 2.19.

Réactifs	$BaCO_3$	$SrCO_3$	$CaCO_3$	B_2O_3	BaF_2
Pureté	99,9%	99,9%	99,95%	99,98%	99,995%

Tableau 2.7 : Pureté des matières premières utilisées pour la croissance d'un monocristal de composition souhaitée $Ba_{0,9}Sr_{0,1}CaBO_3F$.

⁸ Pour éviter des pannes du moteur de rotation, il vaut mieux travailler à $10rpm$. Cette vitesse de rotation sera donc choisie pour les futurs essais de tirage.

Cristal		CZ04
Creuset		Pt
Diamètre		40 mm
Volume		36 cm ³
Atmosphère		N ₂
Affinage	Longueur (mm)	12
	Diamètre (mm)	6
	vitesse _{rotation} (rpm)	10
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	0,4
Tête	½ angle (°)	45
	vitesse _{rotation} (rpm)	10
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	0,3
Corps	Longueur (mm)	26
	Diamètre (mm)	16
	vitesse _{rotation} (rpm)	10
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	0,2
Pied	½ angle (°)	65
	vitesse _{rotation} (rpm)	10
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	0,3
Germe	Orientation	\vec{c}
	Nature	BCBF: Yb: Na CZ03

Tableau 2.8 : Paramètres de croissance du monocristal de composition souhaitée $Ba_{0,9}Sr_{0,1}CaBO_3F$.Figure 2.26 : Monocristal de composition souhaitée $Ba_{0,9}Sr_{0,1}CaBO_3F$ (CZ04) obtenu par la méthode Czochralski (gauche) et creuset après croissance (droite).

Le cristal obtenu est de bonne qualité optique, mais présente une coloration orangée. L'influence de différents recuits sous atmosphère a été caractérisée par des mesures de transmission sur des tranches orientées \vec{c} (Figure 2.27). L'analyse des spectres d'absorption est délicate : la bande d'absorption dans l'UV vers 240nm (Figure 2.27 droite) pourrait éventuellement être attribuée à la présence d'ions Yb^{2+} comme dans la matrice de $YAG:Yb$ [9]. Cependant, à la fois dans le cas d'un recuit sous air (oxydant) et dans le cas d'un recuit sous un mélange argon/hydrogène (réducteur), cette bande semble être atténuée, ce qui n'est pas cohérent avec l'hypothèse d'ions Yb^{2+} . De plus, même si les spectres présentent une très faible bande d'absorption vers 375nm, cette dernière ne semble pas affectée par les différents recuits (Figure 2.27 gauche).

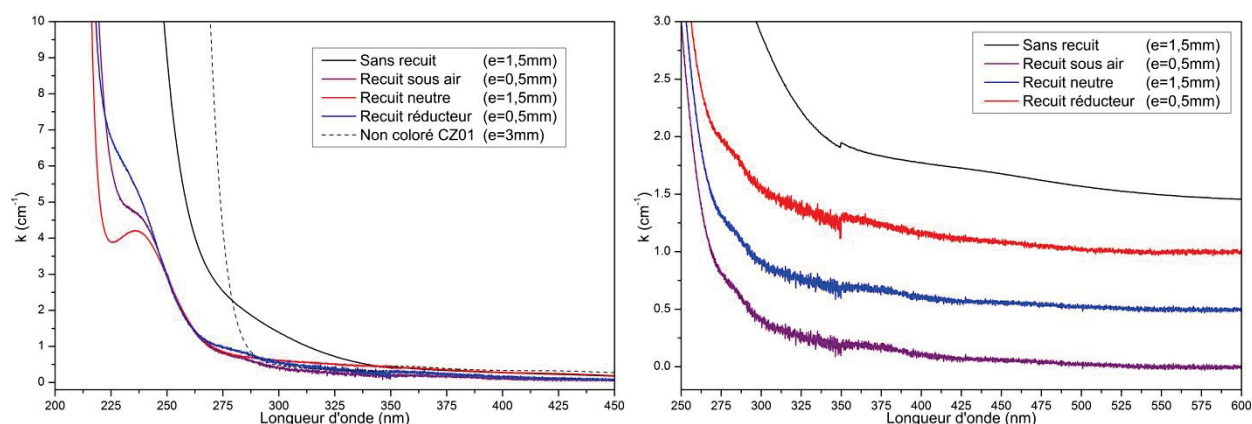


Figure 2.27 : Spectre d'absorption UV-Visible pour des échantillons orientés \vec{c} et issus du corps du cristal *BCBF CZ04* suite à différents recuits. La comparaison est effectuée avec un échantillon orienté \vec{c} issu du cristal *BCBF CZ01*.

Étant donné que le germe utilisé pour la croissance était dopé aux ions Yb^{3+} et Na^{+} , le monocristal obtenu contient des traces de ces ions (moins de 0,1%at), comme le montre la Figure 2.28 (voir mesures ICP-AES en section 2.2.5.4.2).

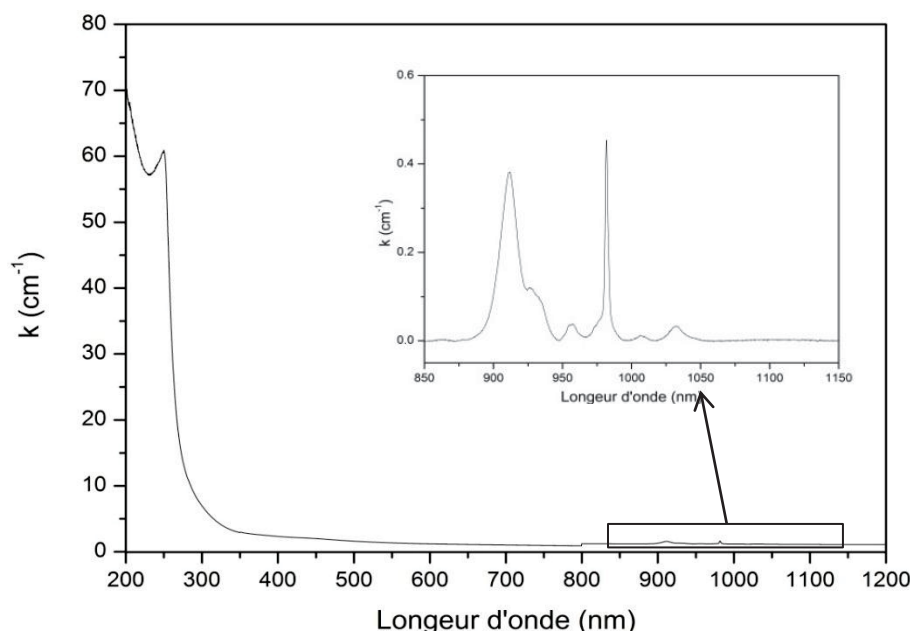


Figure 2.28 : Spectre d'absorption d'un échantillon orienté \vec{c} issu du cristal *CZ04*, et zoom sur la région 850-1150nm.

2.2.5.3 *BCBF* substitué strontium et dopé ytterbium.

La croissance d'un monocristal dopé 10% *Sr* et 1% *Yb/Na* dans le bain a été réalisée. Par rapport aux précédents essais de croissance du *BCBF:Yb*, le taux de dopants a été ajusté de 3% à 1% dans le bain, pour tenir compte du fort coefficient de ségrégation de l'ion Yb^{3+} dans la matrice de *BCBF* (voir section 2.2.5.4 ci-après).

Les matières premières utilisées sont les mêmes que celles figurant dans le Tableau 2.5 et dans le Tableau 2.7. Les paramètres importants de croissance sont identiques à ceux du cristal *CZ04* (Tableau 2.8), et la photo du cristal obtenu est reportée en Figure 2.29 (fraction cristallisée de 20%). Le montage expérimental est identique à celui de Figure 2.19.

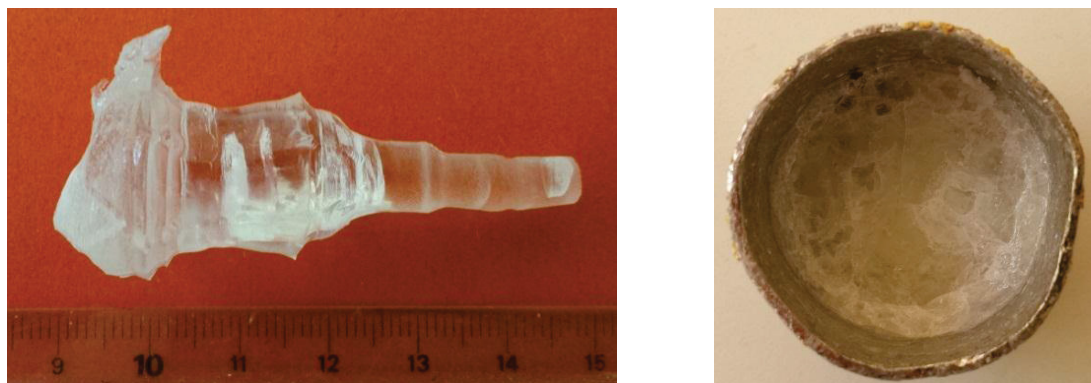


Figure 2.29 : Cristal CZ05 de composition souhaitée $(Ba_{0,9}Sr_{0,1})(Ca_{0,98}Yb_{0,01}Na_{0,01})BO_3F$ (gauche) et photo du creuset après tirage (droite).

Le profil « curieux » du cristal est dû à l'arrêt du moteur de translation à plusieurs reprises lors de la croissance (au bout de 17mm de corps et dans la partie du pied). Malgré quelques fractures, le cristal obtenu semble plus transparent que les cristaux CZ02 et CZ04 de $BCBF:Yb$ (Figure 2.20 -2a et 3a page 113). Des pièces de relativement bonne qualité ont pu être extraites afin de procéder à des tests laser (Chapitre 3 section 3.4.2 page 217).

Des tests de micro-dureté Vickers sur des tranches orientées perpendiculairement à \vec{c} ont été entrepris afin de vérifier notre hypothèse de départ (renforcement de la structure). Les résultats sont reportés dans le Tableau 2.9.

La mesure de dureté se fait avec une pointe pyramidale en diamant de base carrée, et d'angle au sommet entre les faces de $\alpha = 136^\circ$. La formule permettant de calculer la dureté du matériau est donnée par :

$$HV = \frac{2F \sin(\alpha/2)}{g \cdot d^2} \quad \text{Eq. 2.13}$$

où HV est le degré de dureté, F la force appliquée, g la valeur de l'accélération terrestre, α l'angle au sommet entre les faces de la pointe diamantée, et d la moyenne des diagonales de l'empreinte. Pour tous les échantillons, la masse appliquée F/g est de 25g.

Echantillon	<i>BCBF</i> CZ01 corps	<i>BCBF</i> CZ02 Corps	<i>BCBF</i> CZ03 corps	<i>BCBF</i> CZ04 corps	<i>BCBF</i> CZ05 corps	<i>YCOB</i>
Orientation	$\perp \vec{c}$	$\perp \vec{c}$	$\perp \vec{c}$	$\perp \vec{c}$	$\perp \vec{c}$	$\perp \vec{b}$
Degré de dureté HV	505 ± 30	485 ± 15	494 ± 30	501 ± 30	488 ± 20	710 ± 20

Tableau 2.9 : Valeurs de dureté obtenues pour les différents échantillons de *BCBF*, et comparaison avec un cristal de *YCOB*.

Bien que l'ajout de strontium dans le bain améliore la qualité cristalline, la dureté des échantillons ne semble pas vraiment modifiée, à la précision de la mesure près⁹. Cela peut être dû au faible coefficient de ségrégation de l'ion Sr^{2+} dans la matrice de *BCBF* (voir section ci-après).

En moyenne, la matrice de *BCBF* possède une dureté Vickers de 500HV (environ 5 dans l'échelle de Mohs), ce qui rend les étapes de polissage assez délicates comparativement à la matrice de *YCOB* pour laquelle la dureté Vickers a été mesurée à 710HV (environ 6,5 sur l'échelle de Mohs [10]).

⁹ La dispersion maximum observée pour ces différentes mesures est comprise entre 5% et 10%. Cette dispersion traduit en fait l'imprécision de la mesure de l'empreinte des diagonales de la pointe diamantée sur l'échantillon.

2.2.5.4 Insertion des dopants dans la matrice de BCBF.

La différence de solubilité pour le dopant entre le bain fondu et le cristal, peut s'exprimer par un coefficient de partage entre ces deux phases. L'origine microscopique de ce coefficient de partage effectif se trouve dans les différences de structure entre les phases solide et liquide, ainsi que dans un certain nombre de processus cinétiques et thermodynamiques (Figure 2.30 [11]).

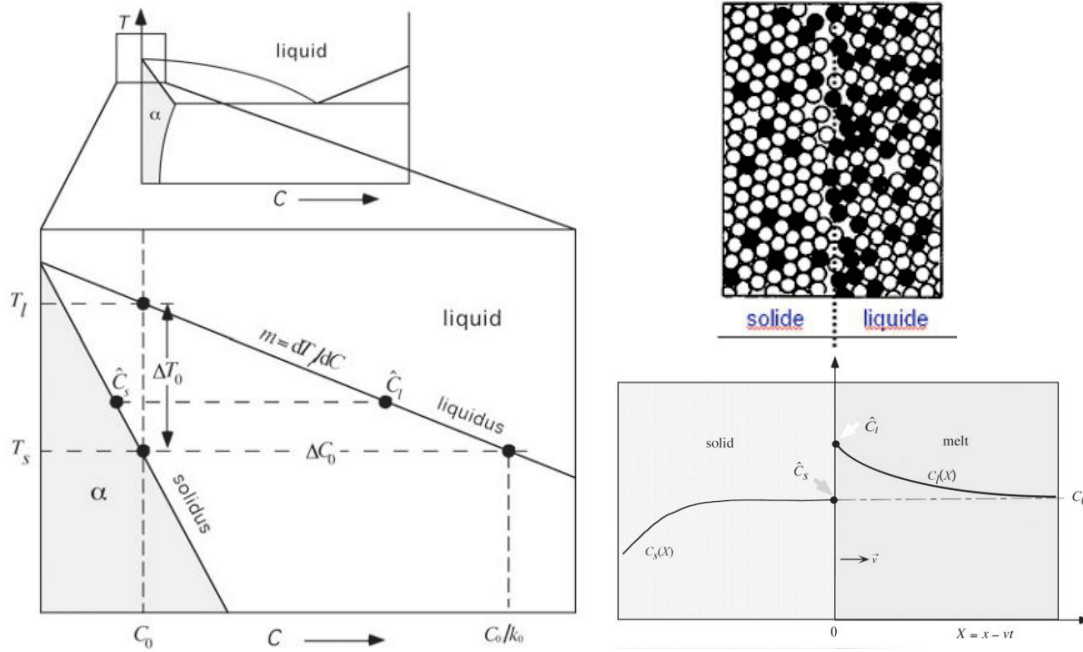


Figure 2.30 : Diagramme simplifié température-concentration (gauche) illustrant le processus de ségrégation pour un système présentant un coefficient de partage inférieur à 1. À droite, illustration de ségrégation à l'échelle microscopique (haut) pour un coefficient de partage inférieur à 1 qui conduit à un enrichissement en soluté du liquide par rapport au cristal (bas).

À $t = 0$, l'ensemble du système est composé du liquide en fusion contenant une concentration $C_0 = C(t = 0)$ en dopants que l'on suppose uniforme dans l'ensemble du bain, et ce malgré les gradients thermiques. Lors de la solidification, la fraction de dopants s'incorporant dans la matrice définit le coefficient de partage effectif k_{eff} (Eq. 2.14) :

$$k_{eff} = \frac{C_{solide}}{C_{liquide}} \quad \text{Eq. 2.14}$$

où C_{solide} (respectivement $C_{liquide}$) représente la fraction molaire de dopants au sein du cristal (respectivement du bain fondu). La loi de Gulliver-Scheil [12, 13] permet de déterminer l'évolution de la concentration en dopants dans le cristal en fonction de la fraction cristallisée f_s (Figure 2.31) via l'Eq. 2.15, sous couvert des approximations données en [14]¹⁰ :

$$C_{solide} = k_{eff} C_0 (1 - f_s)^{k_{eff}-1} \quad \text{Eq. 2.15}$$

Le coefficient de partage k_{eff} (aussi appelé coefficient de ségrégation) dépend des conditions expérimentales, et principalement des vitesses de tirage et de rotation comme l'ont montré les auteurs de [15] :

¹⁰ Cette relation n'est valable que dans le cas de certaines approximations. On y considère que la diffusion au sein de la phase solide est nulle, que la diffusion dans la phase liquide est totale et suffisamment rapide pour ne pas constituer un facteur limitant à la cinétique d'insertion du dopant. De plus, l'interface de croissance est supposée plane, et les impuretés sont traitées comme indépendantes les unes des autres.

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\frac{\vartheta}{D_l}\delta}} \quad \text{Eq. 2.16}$$

où ϑ représente la vitesse de cristallisation, D_l le coefficient de diffusion du dopant dans la phase liquide au voisinage de l'interface, δ l'épaisseur de la couche de diffusion caractéristique au niveau de l'interface où le mélange solutal s'effectue par la seule diffusion, et k_0 le coefficient de ségrégation à l'équilibre thermodynamique. k_{eff} varie donc de 1 à k_0 pour des vitesses de cristallisation allant de $+\infty$ à 0.

Un coefficient de ségrégation égal à l'unité représente le cas idéal car la concentration en dopant sera la même dans la phase liquide et dans la phase solide. Cependant, dans la mesure où le dopant peut avoir un rayon ionique différent de l'espèce hôte, on observe souvent un coefficient de ségrégation différent de l'unité : si $k_{eff} > 1$, alors le cristal s'appauvrit progressivement en dopant au cours du tirage. Si $k_{eff} < 1$, le cristal s'enrichira en dopant lors du tirage. Cette variation de la fraction molaire solutale dans le liquide a un effet important, puisqu'elle peut engendrer une instabilité morphologique de l'interface de croissance, induite par le couplage thermosolutal, qui entraîne un abaissement de la température de liquidus au voisinage de l'interface (Figure 2.30 gauche).

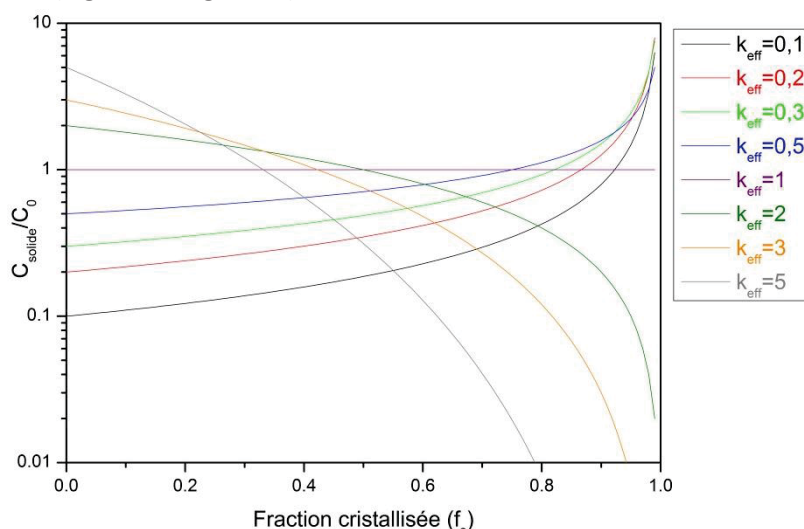


Figure 2.31 : Dépendance théorique du coefficient de ségrégation en fonction de la fraction cristallisée d'après la loi de Gulliver-Scheil.

2.2.5.4.1 Étude comparée des paramètres de maille.

Les paramètres de maille des différents monocristaux (échantillons prélevés dans la partie du corps) ont été affinés à l'aide de la suite de logiciel FullProf. Les résultats sont reportés dans le Tableau 2.7.

Paramètres de maille	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Taux de dopage visé
BCBF non dopé [4]	9,0515(1)	4,3263(6)	306,96(3)	Non dopé
CZ01	9,0360(3)	4,3384(1)	306,77(2)	Yb/Na (3%at)
CZ02	9,0347(1)	4,3395(5)	306,76(6)	Yb/Na (3%at)
CZ03	9,0411(4)	4,3364(2)	306,98(2)	Yb/Na (3%at)
CZ04	9,0481(4)	4,3243(2)	306,59(2)	Sr (10%at)
CZ05	9,0380(3)	4,3301(3)	306,32(2)	Sr (10%at) Yb/Na (3%at)

Tableau 2.10 : Comparaison des paramètres de mailles pour les monocristaux élaborés et comparaison avec un cristal de BCBF non dopé [4].

Les trois cristaux élaborés avec un co-dopage Yb/Na (CZ01 à CZ03) présentent de façon générale une diminution du paramètre de maille a alors que le paramètre de maille c varie peu. Cela est à mettre en relation avec la position des atomes de Ca dans la maille (position de Wyckoff $3f$ pour le groupe d'espace $P\bar{6}2m$ [4]), car ces derniers sont situés uniquement dans le plan (ab) . Le fait d'observer un paramètre de maille a plus élevé pour le cristal CZ03 pourrait éventuellement témoigner d'une moins bonne insertion de l'ion Yb^{3+} dans la matrice pour ces conditions.

L'affinement des paramètres de maille du cristal CZ04 permet de vérifier l'insertion d'ions Sr^{2+} dans la matrice. En comparant les résultats du Tableau 2.10 avec les essais de réaction à l'état solide reportés à la Figure 2.15, on peut estimer le taux de Sr dans le cristal à environ 2%at (en se basant sur la donnée du volume de la maille) au lieu de 10%at voulu.

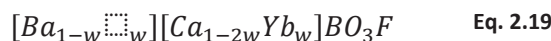
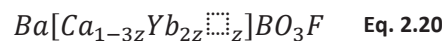
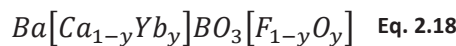
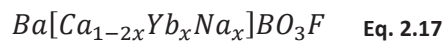
Pour le cristal CZ05, on observe une nette diminution du paramètre de maille a (et donc du volume de la maille V). En se basant sur les résultats de réaction à l'état solide présentés à la Figure 2.18, on peut estimer le taux de Sr entre 7% et 10%, en supposant qu'on ait bien 3% d' Yb et de Na .

2.2.5.4.2 Dosage élémentaire des cristaux élaborés.

Les résultats de diffraction présentés à la section précédente doivent être mis en relation avec des analyses quantitatives de la concentration des éléments chimiques. La première méthode employée est la méthode d'ICP-AES (Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy). Les mesures ont été effectuées au service central d'analyse du CNRS à Vernaison. Le principe de la méthode revient à dissoudre le composé broyé dans une solution acide, puis de pulvériser cette solution sous forme de spray dans un plasma. Après rupture des liaisons chimiques, les ions excités vont émettre une radiation électromagnétique qui va permettre leur identification et leur quantification. Comme l'oxygène n'est pas dosé par la méthode d'ICP (contrairement au fluor), il n'est pas possible *a priori* de fixer sa stœchiométrie à 3. Les résultats complets figurent dans les tableaux de l'Annexe 3 page 269

La deuxième méthode utilisée est la technique de la micro-sonde de Castaing [16] (Electron Probe MicroAnalyser) sur des échantillons massifs issus des cristaux CZ01 et CZ02 (tête, corps, pied). Les échantillons sont d'abord polis à la qualité optique, puis une couche de carbone conductrice est déposée sur la surface. Les résultats détaillés sont reportés à l'Annexe 3 (page 269).

Dans la matrice de $BCBF$, plusieurs mécanismes d'insertion pour compenser les charges positives excédentaires dues à l'insertion de l'ion Yb^{3+} peuvent être proposés (Eq. 2.17 à Eq. 2.19)..



Dans le cas où la concentration en ytterbium diminue au cours du tirage, on peut prédire que :

- les rapports $[Ca]/[Ba]$ et $[F]/[Yb]$ augmentent (valable pour les quatre mécanismes de compensation de charge).

- les rapports $[Yb]/[Ba]$ et $[Yb]/[Ca]$ diminuent (valable pour les quatre mécanismes de compensation de charge).
- le rapport $[F]/[Ca]$ est constant dans le cas d'une substitution anionique (Eq. 2.18) et qu'il diminue pour les trois autres modèles.
- le rapport $[F]/[Ba]$ est constant dans le cas d'une compensation de charge dans le site du calcium (co-dopant alcalin pour l'Eq. 2.17 et lacunes de calcium pour l'Eq. 2.20). Le même rapport augmente dans le cas d'une compensation de charge anionique (Eq. 2.18) et diminue dans le cas d'une compensation de charge par lacunes dans le site du baryum (Eq. 2.19).

Ainsi, seuls les rapports faisant intervenir l'élément fluor peuvent nous permettre de conclure quant au(x) mécanisme(s) de compensation de charge. Les résultats d'analyses d'ICP-AES et d'EPMA ne permettent cependant pas de trancher définitivement, en raison de l'erreur liée à la mesure du fluor. Les deux principaux mécanismes identifiés pour compenser vraisemblablement l'excès de charge dû à l'insertion d'ions ytterbium dans le site du calcium sont : la substitution anionique du fluor par l'oxygène, et la création de lacunes de calcium.

La stœchiométrie exacte des cristaux ne peut malheureusement pas être déterminée. En fonction du mécanisme de compensation de charge (lacunes de calcium Eq. 2.20, ou substitution anionique Eq. 2.18), nous pouvons encadrer la teneur en ions ytterbium dans les différentes parties des échantillons obtenus. Ces résultats sont présentés dans les tableaux ci-dessous. En comparant les cristaux CZ01 et CZ02, on remarque que les résultats d'ICP-AES conduisent à des taux d'ytterbium légèrement plus élevés que par EPMA.

Mécanisme de compensation de charge	Teneur en ytterbium déterminée par ICP-AES				Teneur en ytterbium déterminée par EPMA		
	Tête	Corps	Pied		Tête	Corps	Pied
Substitution anionique	10,6%		2,20%		9,16%	9,85%	3,53%
Lacunes de calcium	10,3%		2,20%		9,02%	9,87%	3,54%

Tableau 2.11 : Estimation de la teneur en ytterbium dans les différentes parties du cristal CZ01 obtenues par les techniques d'ICP-AES et d'EPMA, en supposant une compensation de charge soit par substitution anionique, soit par lacunes de calcium.

Mécanisme de compensation de charge	Teneur en ytterbium déterminée par ICP-AES				Teneur en ytterbium déterminée par EPMA		
	Tête	Corps	Pied		Tête	Corps	Pied
Substitution anionique	11,0%	7,73%	4,90%		10,0%	9,00%	4,01%
Lacunes de calcium	10,7%	7,60%	4,86%		9,90%	8,86%	4,00%

Tableau 2.12 : Estimation de la teneur en ytterbium dans les différentes parties du cristal CZ02 obtenues par les techniques d'ICP-AES et d'EPMA, en supposant une compensation de charge soit par substitution anionique, soit par lacunes de calcium.

Mécanisme de compensation de charge	Teneur en ytterbium déterminée par ICP-AES		
	Tête	Corps	Pied
Substitution anionique	8,95%	6,92%	3,33%
Lacunes de calcium	8,77%	6,82%	3,34%

Tableau 2.13 : Estimation de la teneur en ytterbium dans les différentes parties du cristal CZ03 obtenues par la technique d'ICP-AES, en supposant une compensation de charge soit par substitution anionique, soit par lacunes de calcium.

Mécanisme de compensation de charge	Teneur en ytterbium déterminée par ICP-AES		
	Tête	Corps	Pied
Substitution anionique	0,060%	0,056%	0,051%
Lacunes de calcium	0,060%	0,056%	0,051%

Tableau 2.14 : Estimation de la teneur en ytterbium dans les différentes parties du cristal CZ04 obtenues par la technique d'ICP-AES, en supposant une compensation de charge soit par substitution anionique, soit par lacunes de calcium.

Mécanisme de compensation de charge	Teneur en ytterbium déterminée par ICP-AES		
	Tête	Corps	Pied
Substitution anionique	4,60%	3,95%	2,14%
Lacunes de calcium	4,55%	3,91%	2,13%

Tableau 2.15 : Estimation de la teneur en ytterbium dans les différentes parties du cristal CZ05 obtenues par la technique d'ICP-AES, en supposant une compensation de charge soit par substitution anionique, soit par lacunes de calcium.

Afin de déterminer le taux de dopage en ions ytterbium d'un échantillon, nous utiliserons plutôt les données d'EPMA, car les échantillons étudiés par cette méthode correspondent à des échantillons cristallins que nous avons pu caractériser par des mesures de transmittance. Nous pouvons alors plus facilement relier la valeur du coefficient d'absorption à une concentration en ions.

En conclusion de ces analyses élémentaires, on obtient que :

- les ions Yb^{3+} présentent un coefficient de partage effectif très supérieur à l'unité (environ 3,6 la technique d'ICP-AES et 3,3 par la technique d'EPMA pour le cristal CZ02). Au cours du tirage, le cristal s'appauvrit en ytterbium et s'enrichit en calcium, tout en conservant un taux de baryum constant. L'ytterbium substitue donc uniquement le calcium dans la matrice de BCBF.
- les ions Na^+ s'insèrent très peu dans la matrice, et ne semblent pas agir comme un compensateur de charge total pour les ions Yb^{3+} . Toutefois, les échantillons obtenus par ajout de sodium dans le bain améliore nettement la qualité des cristaux de BCBF:Yb (comparaison Figure 2.9 page 100 et Figure 2.20 page 113).
- le coefficient de partage des ions Sr^{2+} a été trouvé à 0,2 environ en se basant sur les résultats d'ICP-AES. De même que pour les ions Na^+ , l'ajout de strontium dans le bain améliore la qualité des cristaux obtenus.

2.2.6 Cristallogenèse par la méthode Top-Seeded Solution Growth (TSSG).

Les auteurs de [5] ont reporté la croissance d'un cristal de BCBF en four résistif, en utilisant NaF comme agent fondant pour abaisser la température de croissance sous les 1000°C. La composition exacte du mélange n'est pas spécifiée, mais le pourcentage molaire de NaF est compris entre 7,1% et 35,6%, soit un pourcentage massique entre 1,25% et 8,4%. Étant donné la bonne qualité apparente du cristal obtenu (Chapitre 1 section 1.6.7 Figure 1.42 gauche page 66), nous nous sommes inspirés de cet essai pour effectuer la croissance d'un monocristal de composition souhaitée $(Ba_{0,9}Sr_{0,1})(Ca_{0,94}Yb_{0,03}Na_{0,03})BO_3F$.

2.2.6.1 Étude du pseudo- diagramme de phase BCBF: Sr; Yb; Na – NaF.

Avant de lancer une croissance par la méthode TSSG, il convient de déterminer la bonne proportion entre le flux (ici NaF) et le composé (BCBF: Sr; Yb; Na).

Pour cette étude, le composé $(Ba_{0,9}Sr_{0,1})(Ca_{0,94}Yb_{0,03}Na_{0,03})BO_3F$ a tout d'abord été synthétisé par réaction à l'état solide, selon le protocole expérimental et le traitement thermique détaillés en section 2.2.3.2.

Après frittage, le composé est broyé puis des mélanges avec différentes teneurs massiques en NaF sont préparés. Chaque mélange est ensuite caractérisé par ATD en creuset Pt (rampes de température de 10°C/min), puis les creusets sont observés à la loupe binoculaire.

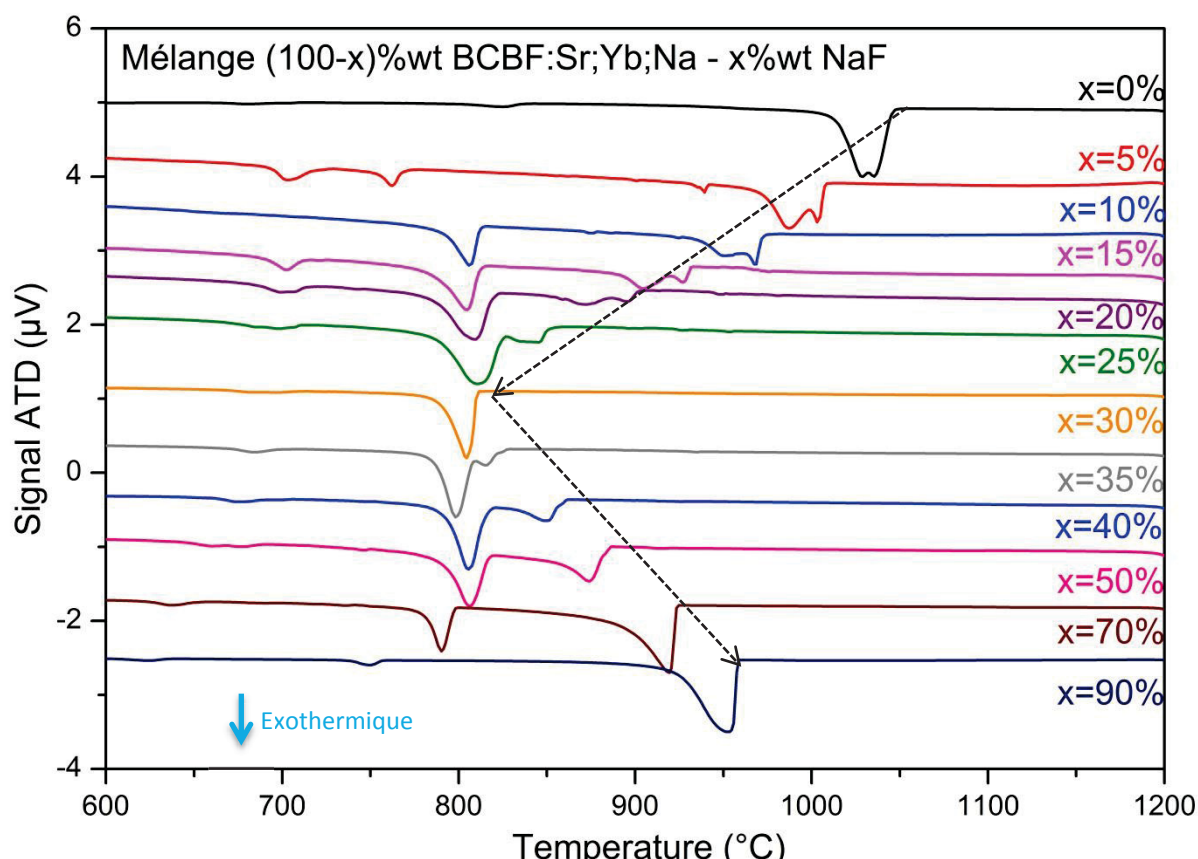


Figure 2.32 : Thermogrammes du mélange $BCBF: Sr; Yb; Na - NaF$ pour le premier cycle de refroidissement avec différentes proportions massiques de flux NaF .

D'après les résultats de la Figure 2.32, on voit que la température de cristallisation du $BCBF: Sr; Yb; Na$ diminue lorsque le pourcentage massique de NaF augmente de 0% à 25%, tandis que la température de fin de cristallisation varie peu (aux alentours de $820^{\circ}C$). Pour un pourcentage massique de NaF de 30%, on n'observe plus qu'un pic de cristallisation : cette composition doit donc être proche du point eutectique. Au-delà de 30% massique, les pics de cristallisation sont de nouveaux séparés : celui correspondant au mélange eutectique ne bouge presque plus, tandis que celui de NaF se déplace vers des températures plus élevées (pour le composé pur, $T_{fusion}(NaF) = 990^{\circ}C$).

Pour un pourcentage massique de NaF jusqu'à 20%, le creuset présente une couleur orangée (Figure 2.33 a), avec des cristaux transparents d'assez grandes tailles (environ $1mm$) sans morphologie particulière. Cette couleur orangée se retrouve aussi pour la composition de $BCBF: Sr; Yb; Na$ sans NaF ($x = 0$), et elle est peut-être à mettre en relation avec le « double pic » de cristallisation observé¹¹. Entre 30% et 50%, le reste du creuset est blanc/jaune, et il est difficile d'observer des cristaux (Figure 2.33 b et c). Au-delà de 70%, le creuset est blanc, et des petits cristaux transparents sont observables (Figure 2.33 d).

¹¹ Afin d'établir le comportement thermique du mélange $(Ba_{0,9}Sr_{0,1})(Ca_{0,94}Yb_{0,03}Na_{0,03})BO_3F - NaF$, nous avons uniquement considéré les températures de début de cristallisation primaire et secondaire, c'est-à-dire que nous avons émis l'hypothèse que le « double pic » observé sur les thermogrammes pour $x \leq 20\%$ est attribuable uniquement au composé $(Ba_{0,9}Sr_{0,1})(Ca_{0,94}Yb_{0,03}Na_{0,03})BO_3F$.

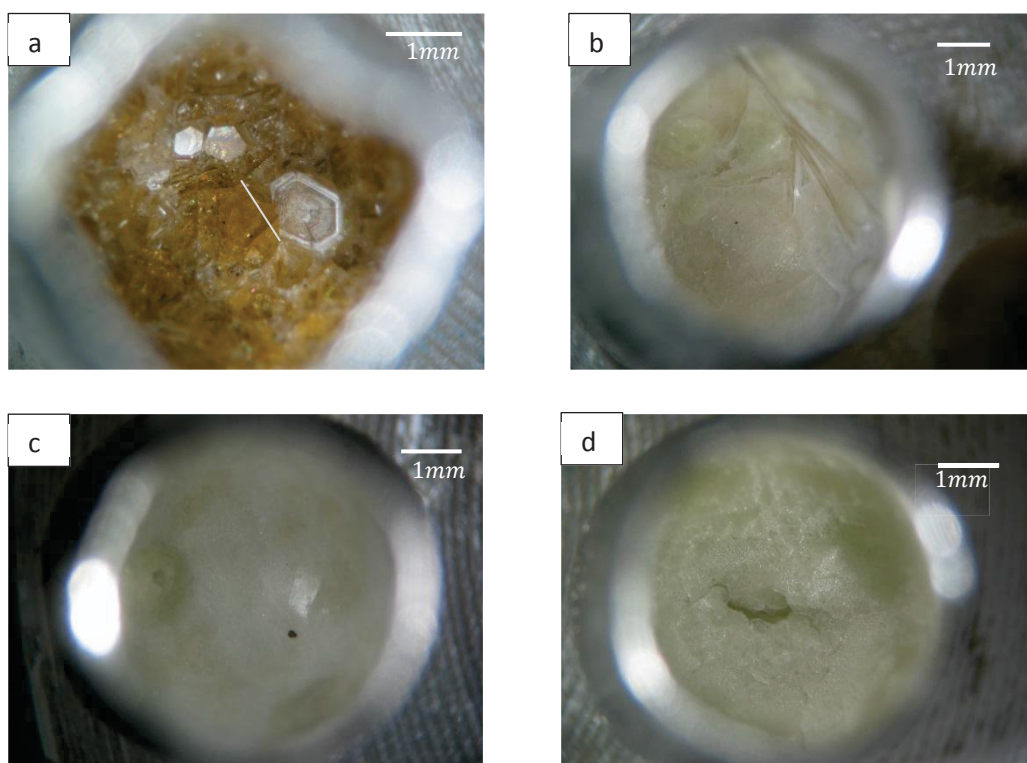


Figure 2.33 : Morphologie des cristaux obtenus après cycles ATD pour les mélanges à 4% (a), 20% (b), 50% (c) et 90% (d) massique en NaF , observés à la loupe binoculaire. Le diamètre du creuset Pt est de 6mm.

D'après les analyses ATD de la Figure 2.32, on peut alors construire un pseudo-diagramme de phase entre $(Ba_{0,9}Sr_{0,1})(Ca_{0,94}Yb_{0,03}Na_{0,03})BO_3F$ et NaF qui est reporté à la Figure 2.34.

Pour la croissance par la méthode TSSG, nous allons donc considérer **un pourcentage massique de flux NaF de 5%**. La température de cristallisation attendue du composé $(Ba_{0,9}Sr_{0,1})(Ca_{0,94}Yb_{0,03}Na_{0,03})BO_3F$ est alors de $990^{\circ}C$, et celle du mélange eutectique est à $820^{\circ}C$, ce qui nous laisse une plage de plus de $150^{\circ}C$ sur laquelle effectuer la croissance.

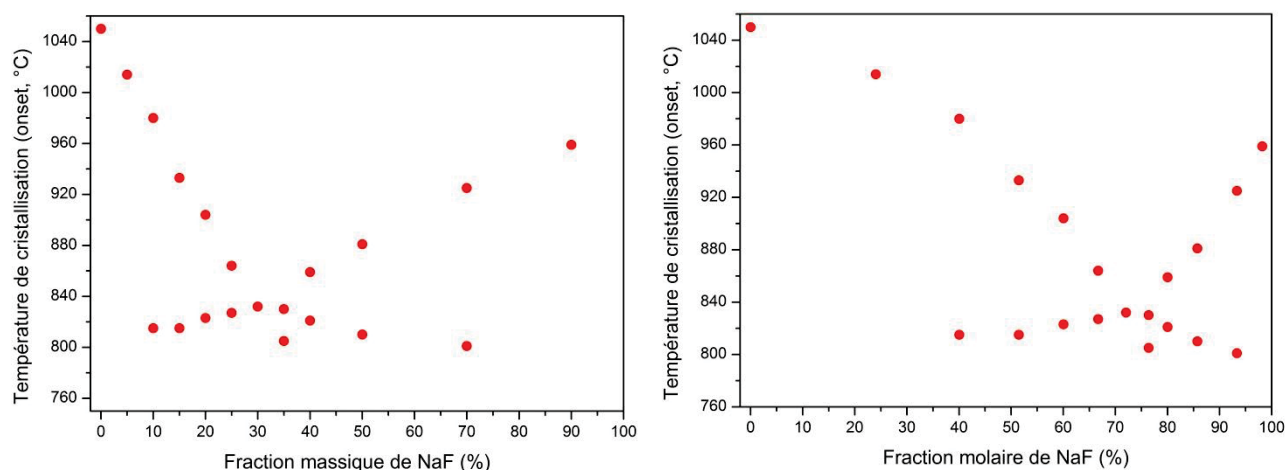


Figure 2.34 : Pseudo-diagramme de phase entre $BCBF: Sr; Yb; Na$ et NaF en proportion massique (gauche) et molaire (droite).

2.2.6.2 Croissance en flux avec chauffage résistif.

La charge de $(Ba_{0,9}Sr_{0,1})(Ca_{0,94}Yb_{0,03}Na_{0,03})BO_3F$ et le flux NaF sont d'abord homogénéisés dans un mortier en porcelaine, puis sont compactés à l'aide d'une presse isostatique. Les barreaux sont alors

fondus dans un creuset cylindrique en *Pt* de dimensions $\varnothing = 40\text{mm}$ et $h = 40\text{mm}$. Après remplissage du creuset, l'ensemble est placé dans un four de croissance résistif disposant d'une seule zone de chauffage (Figure 2.35). Une fois le mélange fondu, un agitateur en *Pt* (en forme de drapeau) est introduit dans le bain afin de l'homogénéiser. Avec notre dispositif expérimental, la croissance ne peut se faire que sous atmosphère d'air.

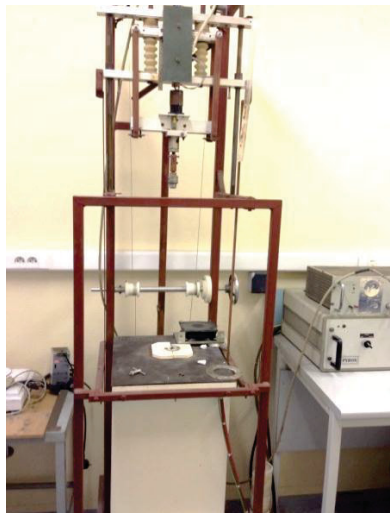


Figure 2.35 : Photo du four résistif utilisé pour l'essai de croissance par la méthode TSSG.

Il faut ensuite déterminer la température du liquidus. Cela est fait en trempant un bout de cristal et en suivant l'évolution de sa masse au cours du temps : si la température du bain est en-dessous de celle du liquidus, le cristal va prendre en masse ; si la température du bain est plus élevée, le germe va commencer à fondre.

Au cours de nos essais, nous avons constaté une très forte évaporation du bain (attribuée à l'évaporation du *NaF* par DRX). La composition du bain changeant trop rapidement, il ne nous a pas été possible d'amorcer la croissance.

2.2.6.3 Conclusion sur la cristallogenèse du *BCBF*.

Nous avons montré que l'ajout d'un cation monovalent permettait d'obtenir des monocristaux de *BCBF:Yb* de relativement bonne qualité. Cependant, les cristaux obtenus présentent tous un coefficient de ségrégation très supérieur à l'unité pour les ions Yb^{3+} , et les ions Na^{+} ne semblent pas parfaitement jouer leur rôle de compensateur de charge. Cela nous laisse penser que le mécanisme d'insertion des ions de terres rares dans la matrice est en fait assez complexe, et que plusieurs schémas de compensation de charge sont sans doute possibles. L'insertion d'ions Sr^{2+} , ou du moins son ajout dans le bain étant donné son faible coefficient de ségrégation, semble aussi améliorer la qualité optique des cristaux.

2.3 Matrice huntite $La_xGd_ySc_z(BO_3)_4$ ($x + y + z = 4$).

2.3.1 Etat de l'art.

Les premiers composés de la famille $RSc_3(BO_3)_4$ ($R = Ce, Pr, Nd, Sm$) ont été synthétisés en 1985 [17] par réaction à l'état solide, afin d'étudier leur propriétés optiques. Ces composés sont reportés comme isostructuraux du composé minéral huntite $CaMg_3(CO_3)_4$, et sont à fusion non congruente.

En revanche, le composé $LaSc_3(BO_3)_4$ (LSB) présente un groupe d'espace différent ($C_{2/c}$) mais toujours un comportement non congruent à la fusion. Cependant, Laptev et al. [18] ont réussi la croissance de ce composé par la méthode Czochralski, ouvrant ainsi la voie à de nombreuses études sur le matériau dopé avec des ions luminescents pour des applications lasers. Afin d'obtenir des cristaux de LSB de bonne qualité optique [19, 20], il est nécessaire de maîtriser les gradients thermiques, et d'optimiser à la fois les conditions de tirage (vitesses de cristallisation et de rotation) et la composition du bain. En effet, la grande viscosité du bain ainsi que sa tendance à vitrifier nécessite une forte agitation qui peut être réalisée notamment en augmentant le gradient thermique radial (convection plus importante). Pour limiter la forte évaporation résultante de B_2O_3 les auteurs de [20] ont alors développé un four de croissance Czochralski spécifique à la croissance de LSB , leur permettant à la fois d'éviter le dépôt de vapeurs de B_2O_3 sur le cristal en croissance, et de contrôler précisément les gradients thermiques radiaux et axiaux.

La composition du bain est un élément clé pour obtenir des cristaux de LSB et $LSB:Nd$ de bonne qualité. Cependant, la composition optimale du bain dépend fortement des conditions de croissance, et plus particulièrement des gradients thermiques. Pour le four de croissance décrit en [20], les auteurs proposent plusieurs compositions pour la croissance du LSB non dopé et dopé par les ions luminescents Nd^{3+} , Cr^{3+} , Yb^{3+} et Er^{3+} , pour la croissance du $(Ce_{1-x}Gd_x)Sc_3(BO_3)_4$ non dopé et dopés par Nd^{3+} , ainsi que pour la croissance du $PrSc_3(BO_3)_4$. La composition du bain présente alors soit un excès de $LnBO_3$, soit une déficience en B_2O_3 (obtenu par évaporation du bain).

L'étude menée par les auteurs de [20] montre que les composés $LnSc_3(BO_3)_4$ peuvent cristalliser dans différents systèmes et avec différents groupes d'espace en fonction de la taille du cation lanthanidique. Lorsque le rayon ionique du cation Ln^{3+} augmente, la structure $LnSc_3(BO_3)_4$ a pour groupe d'espace :

- $R\bar{3}c$ pour le $TbSc_3(BO_3)_4$, dans lequel il n'existe qu'un seul type de site octaédrique et qui est occupé de façon statistique par les atomes Ln et Sc (rapport 1 pour 3).
- $R\bar{3}$ dans lequel il existe deux types de sites octaédriques occupés de façon non statistique par les atomes Ln et Sc . Cette sur-structure découlant du groupe d'espace $R\bar{3}c$ est observée dans les solutions solides $(Tb_{1+x}Sc_{3-x})(BO_3)_4$.
- $R32$ dans lequel les atomes de Ln occupent des prismes distordus (coordination 6) tandis que les atomes de Sc occupent des sites octaédriques (Figure 2.36 gauche). Ce groupe d'espace a été observé pour le $GdSc_3(BO_3)_4$ (qui n'a pas été obtenu par la méthode Czochralski, mais uniquement par la méthode TSSG [21]).
- $P321$ ou $P3$ (pour le $NdSc_3(BO_3)_4$) qui présentent deux types de sites prismatiques (occupés par les cations Ln^{3+}) et deux types de sites octaédriques (occupés par les cations Sc^{3+}).

- $C2$ qui présente deux types de sites octaédriques et un type de site prismatique (coordination 6), dont l'occupation est désordonnée. Ce groupe d'espace a été observé pour un cristal de composition $(Pr_{1,1}Sc_{2,9})(BO_3)_4$ dans le bain.
- $C_{2/c}$ dans lequel les cations Ln^{3+} occupent un site prismatique (coordination 6) et les cations Sc^{3+} sont répartis statistiquement dans deux sites octaédriques (Figure 2.36 droite). C'est le cas pour les composés $LaSc_3(BO_3)_4$ et $CeSc_3(BO_3)_4$.

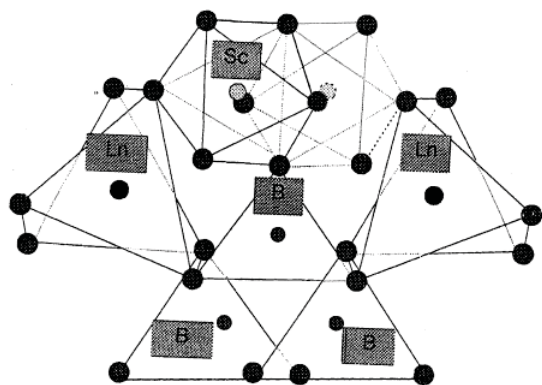


Fig. 9. Polyhedra in huntite structure with space group of symmetry $R32$.

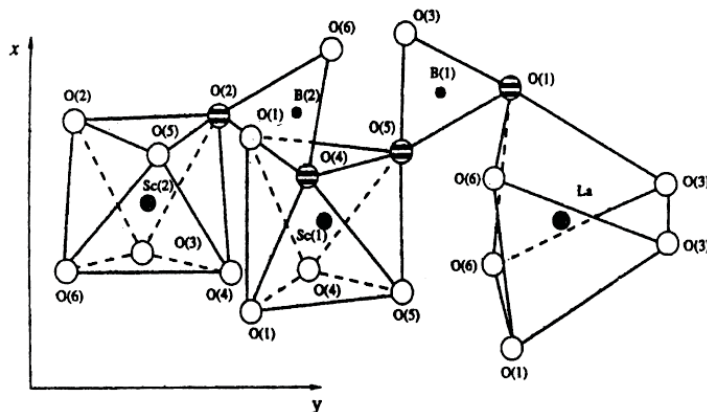


Fig. 10. Connection of the coordination polyhedra in $LaSc_3(BO_3)_4$ structure.

Figure 2.36 : Représentation schématique des structures $R32$ (gauche) et $C_{2/c}$ (droite) pour les composés de la famille $LnSc_3(BO_3)_4$ [20].

Ainsi pour $Ln = La$, le composé présente une structure centrosymétrique monoclinique (groupe d'espace $C_{2/c}$), alors que pour $Ln = Gd$, le composé présente une structure non centrosymétrique hexagonale (groupe d'espace $R32$, analogue à la famille huntite). Ainsi, en substituant une partie des ions La^{3+} par des ions Gd^{3+} , il serait possible d'obtenir un composé $(La_yGd_{1-y})Sc_3(BO_3)_4$ présentant un groupe d'espace $R32$ et qui peut être élaboré par la méthode Czochralski. Le domaine de stabilité de la phase $R32$ dans ce composé a été trouvé pour $y \leq 0,6$ par les auteurs de [22] et pour $y \leq 0,7$ par nos partenaires roumains du projet ANR BORATESYB.

D'autres auteurs [23, 24] ont fait un travail similaire pour la croissance en flux de cristaux de $(La,Y)Sc_3(BO_3)_4$ et de $(La,Lu)Sc_3(BO_3)_4$. Les analyses chimiques et structurales menées sur leurs échantillons ont montré que l'yttrium occupe à la fois le site du lanthane et le site du scandium, tandis que le lutétium occupera préférentiellement le site du scandium. De plus, le domaine de stabilité de la phase trigonale $R32$ est de plus en plus petit, comme l'atteste les propositions de diagrammes ternaires de la Figure 2.37. Pour le $Y_xLa_ySc_z(BO_3)_4$ (Figure 2.37 gauche), le domaine de stabilité de la phase $R32$ est donné par $0,29 \leq x \leq 0,67$, $0,67 \leq y \leq 0,89$ et $2,64 \leq z \leq 3$. Pour le $Lu_xLa_ySc_z(BO_3)_4$ (Figure 2.37 gauche), le domaine de stabilité de la phase $R32$ s'étend très peu autour de la composition $Lu_{0,66}La_{0,95}Sc_{2,39}(BO_3)_4$.

En se basant sur la transformation de phase $R32 \rightarrow C_{2/c}$ survenant à haute température dans le composé $NdAl_3(BO_3)_4$ [25], les auteurs de [26] ont réussi la croissance en flux ($90LiBO_2:10LiF$ en proportion massique) du composé stœchiométrique $CeSc_3(BO_3)_4$ avec le groupe d'espace $R32$. Cependant, aucune autre donnée de la littérature n'a pu confirmer ce résultat.

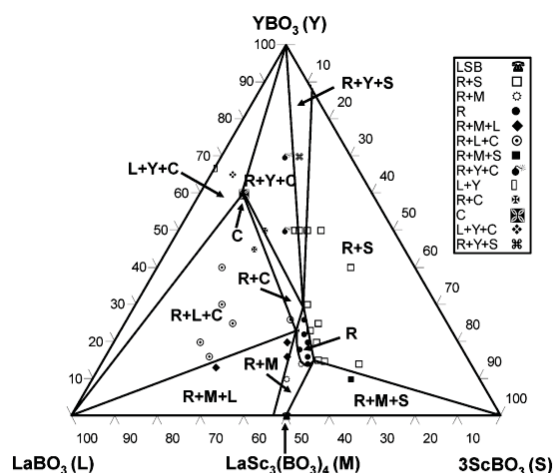


Figure 3. Quasi-ternary phase diagram of $\text{LaBO}_3\text{--YBO}_3\text{--ScBO}_3$ system; R = trigonal YLSB phase and C = calcite-type phase.

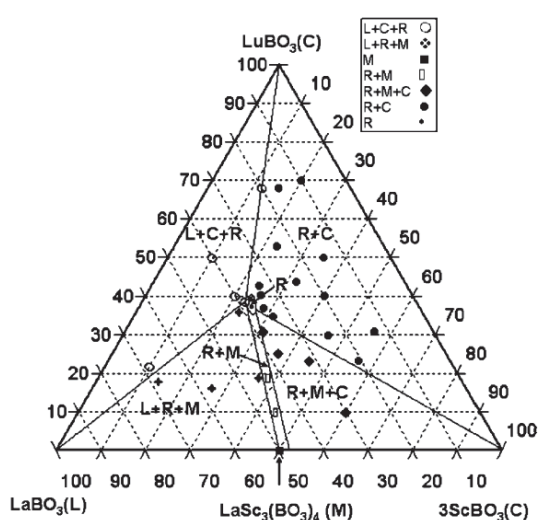


Fig. 2. Quasi-ternary phase diagram of $\text{LuBO}_3\text{--LaBO}_3\text{--ScBO}_3$ system; R, trigonal phase; C, solid solution of $\text{Lu}_x\text{Sc}_{1-x}\text{BO}_3$; L, LaBO_3 ; M, monoclinic phase of $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$.

Figure 2.37 : Diagramme de phase ternaire pour le système $LaBO_3 - YBO_3 - ScBO_3$ (gauche, [23]) et $LaBO_3 - LuBO_3 - ScBO_3$ (droite, [24]).

2.3.2 Étude du diagramme de phase $La_yGd_{1-y}Sc_3(BO_3)_4 - La_yGd_{1-y}(BO_3)_3$.

2.3.2.1 Contexte.

En se basant sur les diagrammes de phase binaires $CeBO_3 - ScBO_3$ (Figure 2.38 gauche) et $PrBO_3 - ScBO_3$ (Figure 2.38 droite) établis dans [20], on observe que les compositions $CeSc_3(BO_3)_4$ (*CSB*) et $PrSc_3(BO_3)_4$ (*PSB*) sont en fait des péritectiques. Ainsi, lors de la cristallisation d'un mélange fondu à cette composition, la première phase qui va cristalliser est la phase $Sc(BO_3)$ (à $1520^\circ C$ dans le mélange $CeBO_3 - ScBO_3$ et à $1540^\circ C$ dans le mélange $PrBO_3 - ScBO_3$), puis la phase *CSB* ou *PSB* cristallise vers $1480^\circ C$. En revanche, si la composition du mélange est comprise entre les points *A* et *E*, la première phase qui cristallise est la phase péritectique voulue. Dans les deux diagrammes, la composition eutectique est définie par $Ln_{2,2}Sc_{1,8}(BO_3)_4$ ($Ln = Ce, Pr$) et la composition *A* est définie par le mélange $Ce_{1,4}Sc_{2,6}(BO_3)_4$ ou $Pr_{1,6}Sc_{2,4}(BO_3)_4$.

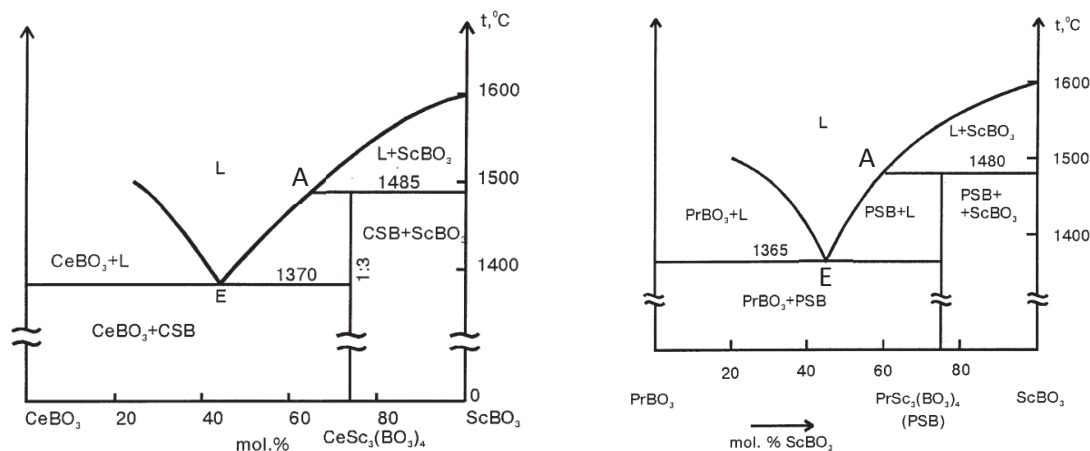


Figure 2.38 : Diagrammes de phases partiels $CeBO_3 - ScBO_3$ (gauche) et $CeBO_3 - ScBO_3$ (droite) étudiés dans [20].

Ainsi, la croissance du composé $La_yGd_{1-y}Sc_3(BO_3)_4$ par la méthode Czochralski peut être envisagée à partir d'un bain enrichi en $La_vGd_{1-v}(BO_3)_3$, ce qui correspond aussi à un bain déficient en scandium. Afin

de déterminer grossièrement la composition du point *A* dans le diagramme de phase $La_yGd_{1-y}(BO_3) - Sc(BO_3)$, on peut considérer un rayon ionique effectif de la terre-rare à partir de la moyenne pondérée des rayons ioniques des ions La^{3+} et Gd^{3+} en coordinence 6. On obtient alors par exemple une composition du point *A* de $(La_{0,7}Gd_{0,3})_{1,45}Sc_{2,55}(BO_3)_4$ ($r_{eff} = 114,4pm$) ou de $(La_{0,6}Gd_{0,4})_{1,55}Sc_{2,45}(BO_3)_4$ ($r_{eff} = 113,4pm$).

Une précédente étude menée au laboratoire en partenariat avec la société Scientific Materials (USA) a montré que la croissance de *LGSB* pouvait se faire par la méthode Czochralski à partir d'une composition dans le bain proche de $(La_{0,625}Gd_{0,375})_{1,25}Sc_{2,75}(BO_3)_4$. Les cristaux obtenus sont reportés à la Figure 2.39.

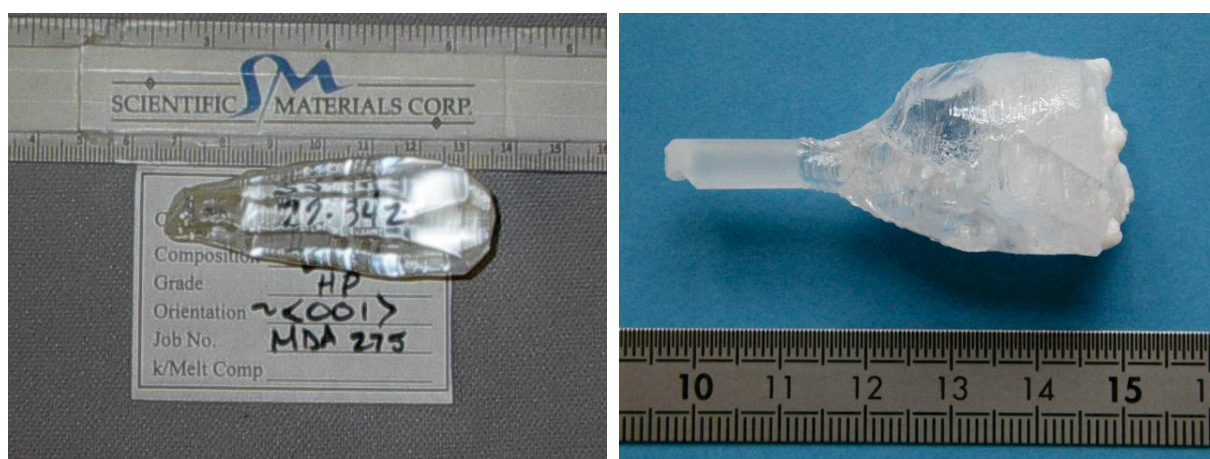
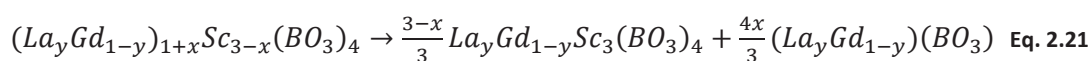


Figure 2.39 : Cristaux de composition $(La_{0,625}Gd_{0,375})Sc_3(BO_3)_4$ élaborés par la méthode Czochralski à partir d'un bain de composition $(La_{0,625}Gd_{0,375})_{1,25}Sc_{2,75}(BO_3)_4$.

2.3.2.2 Étude par réaction à l'état solide.

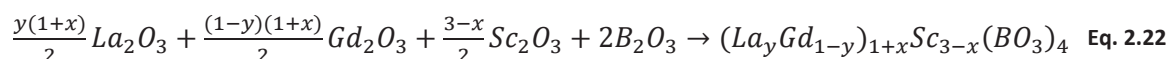
Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons étudié les mélanges $(La_yGd_{1-y})_{1+x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$ avec différentes valeurs du rapport $[La]/[Gd]$ ($y = 0,4; 0,5; 0,6$). L'écriture de l'Eq. 2.21 permet de faire apparaître le flux et le soluté :



Déficiencia en Sc dans le bain (x)	Pourcentage molaire de $La_yGd_{1-y}Sc_3(BO_3)_4$ (%)	Pourcentage molaire de $(La_yGd_{1-y})(BO_3)$ (%)
0	100	0
0,05	93,6	6,4
0,1	87,9	12,1
0,15	82,6	17,4
0,2	77,8	22,2
0,25	73,3	26,7
0,3	69,2	30,8
0,35	65,4	34,6
0,4	61,9	38,1

Tableau 2.16 : Tableau récapitulatif de la composition des mélanges étudiés.

La synthèse des mélanges sous forme polycristalline a été effectuée selon la réaction présentée en Eq. 2.22.



Avant toute pesée, l'oxyde de lanthane (La_2O_3) est séché à $1100^\circ C$ pendant 12h. Le mélange stœchiométrique des réactifs de départ (Tableau 2.17) est d'abord broyé et homogénéisé dans un mortier en porcelaine pendant 15 minutes, puis de nouveau homogénéisé avec un agitateur mécanique (type Turbula) pendant 10 minutes, avant d'être finalement compacté sous forme de pastille à l'aide d'une presse uniaxiale. La poudre compactée subit alors un traitement thermique (Figure 2.40) dans un four résistif. Entre les étapes, les pastilles sont broyées et homogénéisées, puis de nouveau compactées. Lors de la première étape, un excès de $LiBO_2$ à hauteur de 3% massique est ajouté, selon le protocole de [22].

Réactifs	La_2O_3	Gd_2O_3	Sc_2O_3	B_2O_3
Pureté	99,99%	99,999%	99,999%	99,98%

Tableau 2.17 : Pureté des matières premières utilisées.



Figure 2.40 : Traitement thermique subit par les mélanges $(La_yGd_{1-y})_{1+x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$ [22].

La Figure 2.41 présente les diffractogrammes comparés des différents mélanges $(La_yGd_{1-y})_{1+x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$ pour les trois valeurs de y . Pour toutes les compositions, la phase trigonale $R32$ du $LGSB$ constitue la phase principale. Néanmoins, pour les différentes séries, des pics supplémentaires apparaissent à partir de $x \geq 0,15$, et sont attribués aux composés $LaBO_3$ et/ou $GdBO_3$. La valeur de x n'influe cependant pas sur la proportion relative des phases secondaires : pour la série $y = 0,6$, la phase $LaBO_3$ est majoritaire, alors que pour la série $y = 0,5$, c'est la phase $GdBO_3$ qui est majoritaire.

Les paramètres de maille pour les différentes compositions ont été calculés à partir des diffractogrammes (en ne prenant pas en compte les phases de $LnBO_3$), et sont reportés à la Figure 2.42. Pour les trois séries, on observe une augmentation des paramètres de maille en fonction de la proportion molaire de flux. Dans la mesure où les essais de croissance rapportés dans [22] mettent en lumière un rapport $[La]/[Gd]$ différent entre le bain et le cristal obtenu à partir du bain (les cristaux obtenus contenant plus de lanthane) alors que la stœchiométrie du scandium est toujours égale 3, il est probable que l'augmentation des paramètres de maille traduisent en fait une augmentation de la teneur en $[La]$ dans le composé $(La,Gd)Sc_3(BO_3)_4$. Cela permettrait d'expliquer pourquoi dans la série $y = 0,4$, seule la phase secondaire $GdBO_3$ est obtenue.

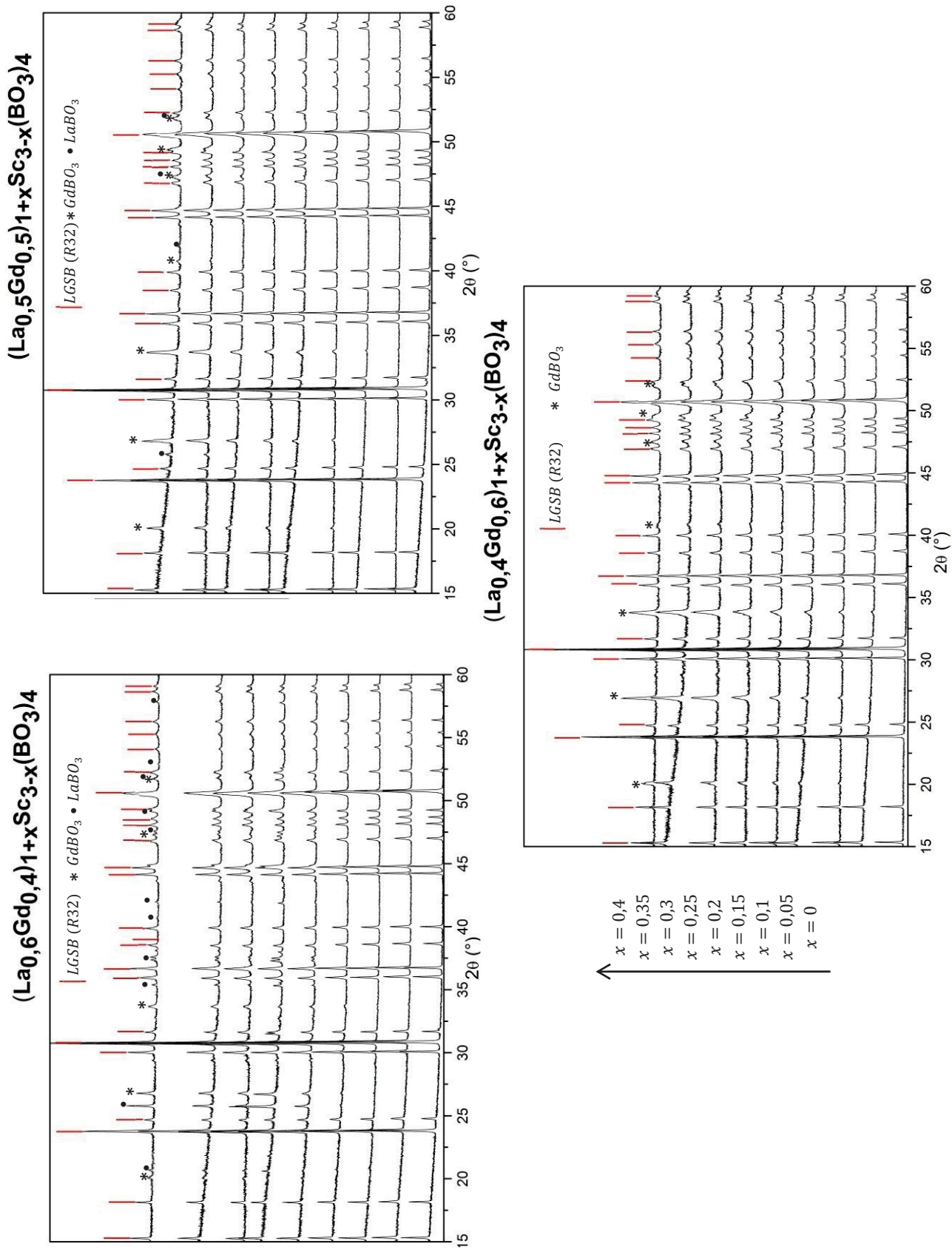


Figure 2.41 : Diffractogrammes comparés des mélanges $(La_yGd_{1-y})_{1+x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$ pour différentes valeurs du rapport $[La]/[Gd]$.

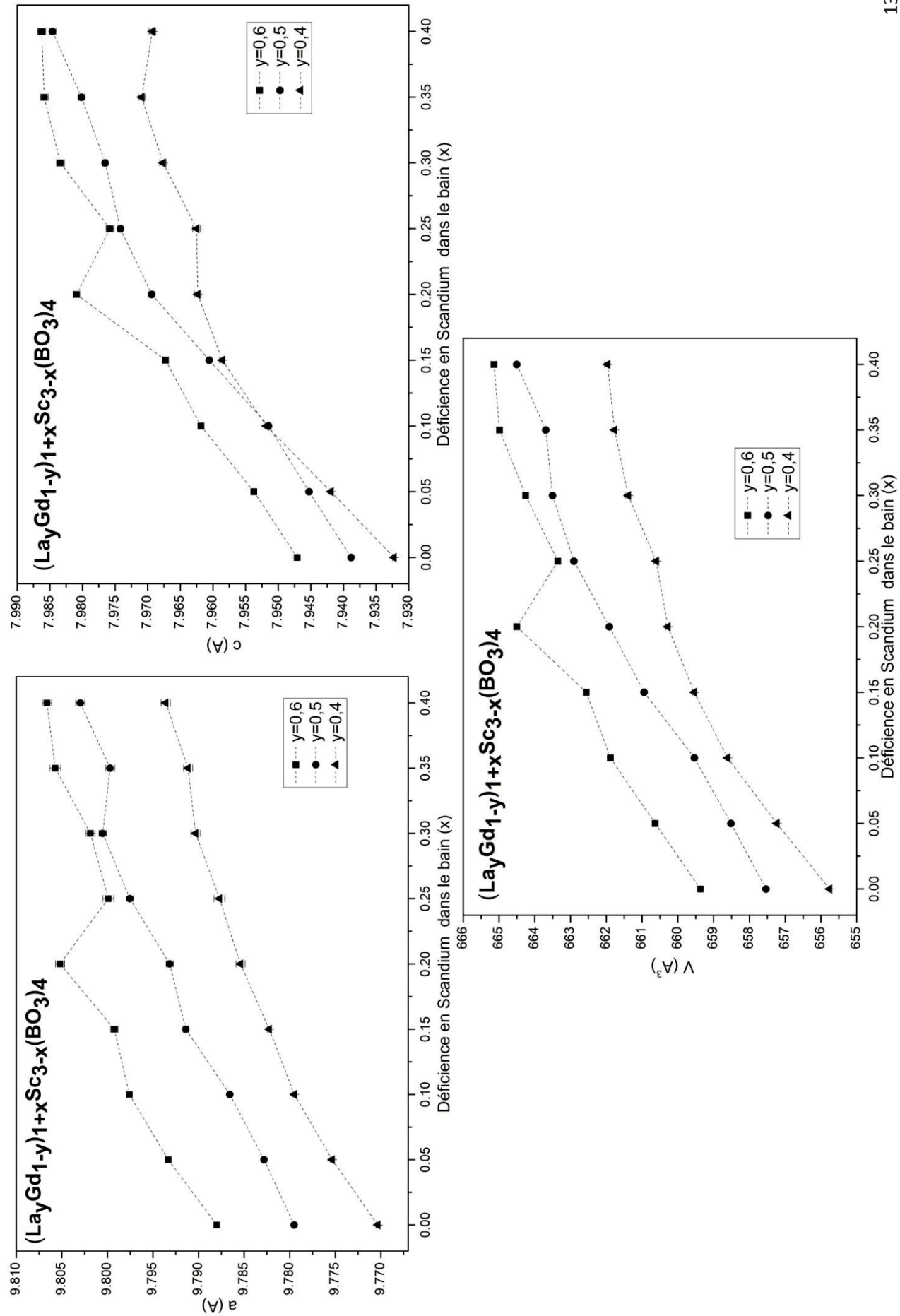


Figure 2.42 : Evolution des paramètres de maille des composés $(La_yGd_{1-y})_{1+x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$ en fonction de la déficiency en scandium dans le mélange initial.

Après réaction à l'état solide, le comportement thermique des mélanges de la série $(La_{0,6}Gd_{0,4})_{1+x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$ a été caractérisé par ATD. Les thermogrammes à la descente sont représentés à la Figure 2.43 gauche. La vitesse de refroidissement a été fixée à $10^\circ C/min$ et le creuset utilisé est en alumine (Al_2O_3). On y observe pour toutes les compositions plusieurs pics de cristallisation. Excepté pour la composition $x = 0,25$ qui présente un comportement différent et reproductible que nous n'avons pas pu expliquer, les différentes compositions présentent la même tendance : le pic de cristallisation primaire se décale en température, ce qui démontre l'effet fondant du flux $(La, Gd)BO_3$, tandis que la fin de cristallisation se fait à température constante (vers $1180^\circ C$). Cela nous permet de tracer une partie du diagramme de phase $La_yGd_{1-y}(BO_3) - Sc(BO_3)$ à la Figure 2.43 droite.

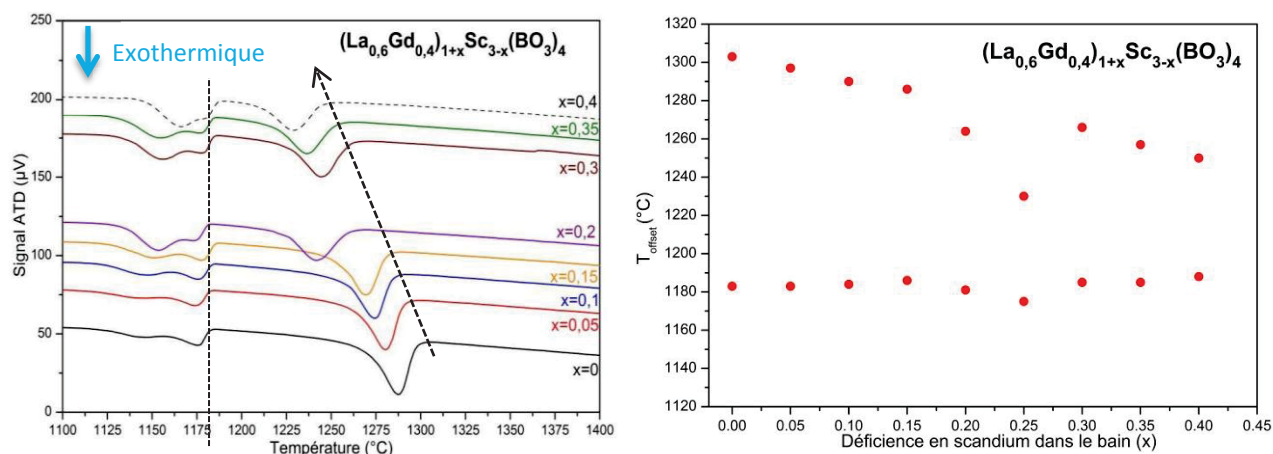


Figure 2.43 : Thermogrammes des mélanges $(La_{0,6}Gd_{0,4})_{1+x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$ pour le premier cycle de refroidissement en creuset ATD Al_2O_3 (gauche), et diagramme de phase associé (droite).

On peut néanmoins faire plusieurs remarques sur ces thermogrammes. Tout d'abord, en raison d'une surfusion conséquente du mélange, il n'est pas possible de dissocier les différents effets au cours de la cristallisation primaire. Ainsi il n'est pas possible de déterminer la composition à partir de laquelle le composé $(La, Gd)Sc_3(BO_3)_4$ cristallise en premier, sans la phase calcite $ScBO_3$ (qui est aussi susceptible de se former).

On constate aussi que les températures des différents phénomènes observés sur les thermogrammes sont décalées de plus de $200^\circ C$ par rapport à celles des diagrammes de phases de la Figure 2.38. De plus, la fin de cristallisation présente un « double pic », ce qui n'est pas vraiment attendu pour un mélange eutectique. Cela est à mettre en relation avec la couleur orangée des phases cristallisées dans les creusets ATD en fin d'expérience (Figure 2.44 gauche). Dans la mesure où les creusets d'ATD sont en alumine, il n'est pas à exclure que le mélange fondu puisse réagir avec le creuset. Nous avons pu confirmer cette hypothèse en comparant les thermogrammes du mélange $x = 0$ en creuset platine et alumine (Figure 2.44 droite). L'étude en creuset platine permet de déterminer la température du liquidus à environ $1500^\circ C$.

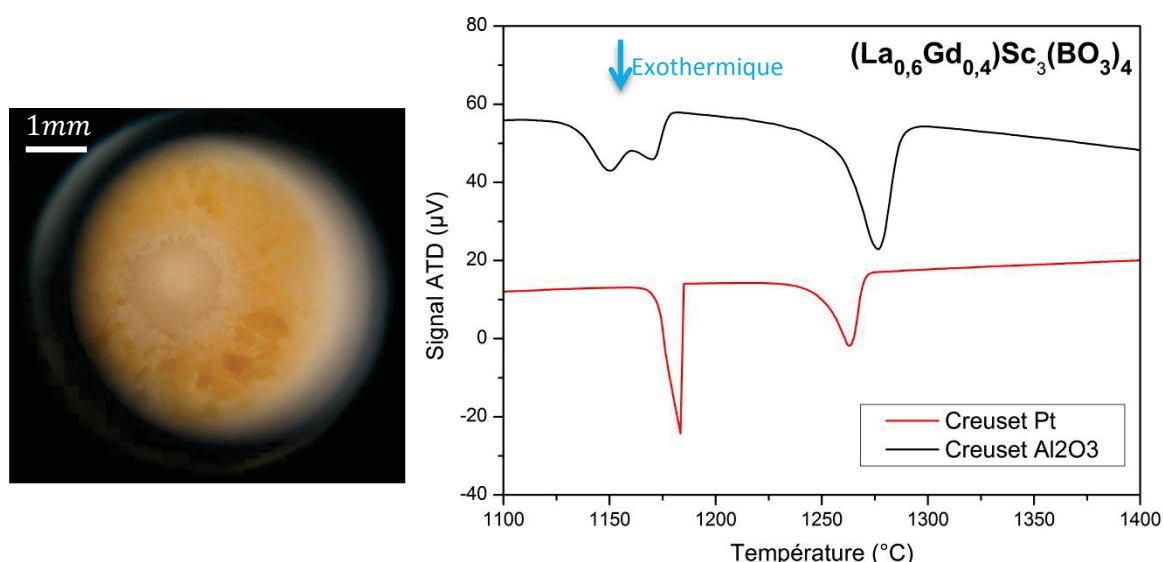


Figure 2.44 : À gauche, photo du creuset ATD en Al_2O_3 pour la composition $(La_{0,6}Gd_{0,4})_{1,3}Sc_{2,7}(BO_3)_4$ observée à la loupe binoculaire (les phases cristallisées présentent une couleur orangée). À droite, comparaison des thermogrammes au premier cycle de refroidissement pour le mélange $(La_{0,6}Gd_{0,4})Sc_3(BO_3)_4$ en creuset platine (trait rouge) et alumine (trait plein).

Afin d'identifier la nature des phases cristallisées, les mélanges $(La_{0,6}Gd_{0,4})_{1+x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$ ont de nouveau été synthétisés par réaction à l'état solide, puis les poudres frittées ($\sim 5g$) ont été placées dans des creusets en Pt ($\varnothing = 3 - 4cm$) pour subir le même traitement thermique qu'en ATD (deux cycles de montée à $1550^\circ C$ avec des rampes de vitesse de $10^\circ C/min$). Le contenu des creusets est alors broyé, puis analysé par DRX. La Figure 2.45 reporte l'identification des phases pour les compositions $x = 0$, $x = 0,2$ et $x = 0,3$. La Figure 2.46 regroupe quant à elle les différentes photos des creusets observées à la loupe binoculaire.

Pour $x \leq 0,1$, les phases identifiées par DRX révèlent la présence de $LGSB$ trigonal, ainsi que la présence de $ScBO_3$ de structure calcite. Les creusets présentent quant à eux des cristaux de petites tailles sans morphologie particulière (Figure 2.46 a et b).

Pour $x = 0,2$, trois phases sont identifiées en DRX : la phase $R32$ et la phase $C_{2/c}$ du $LGSB$, ainsi qu'une phase de « $PrBO_3$ » qui correspond sûrement à une solution solide du type $(La,Gd)BO_3$. Le creuset présente quant à lui un aspect blanc opaque sur le côté gauche, ainsi que des cristaux sous forme d'aiguille sur le côté droit (Figure 2.46 c).

Pour $x \geq 0,3$, on obtient la phase trigonale du $LGSB$ accompagnée de « $PrBO_3$ » (ou plutôt solution solide du type $(La,Gd)BO_3$) et de « $(Tb,Sc)BO_3$ » (qui pourrait correspondre à une solution solide du type $(Sc,Gd)BO_3$ mais qui ne présente pas la structure calcite). Les creusets quant à eux ne présentent pas de cristaux (Figure 2.46 c et d).

A partir des derniers résultats, il semblerait donc que la croissance par la méthode Czochralski à partir d'une composition du bain avec $x \geq 0,2$ puisse permettre la croissance du $LGSB$ par tirage à partir de l'état fondu, en évitant la formation délétère de $ScBO_3$.

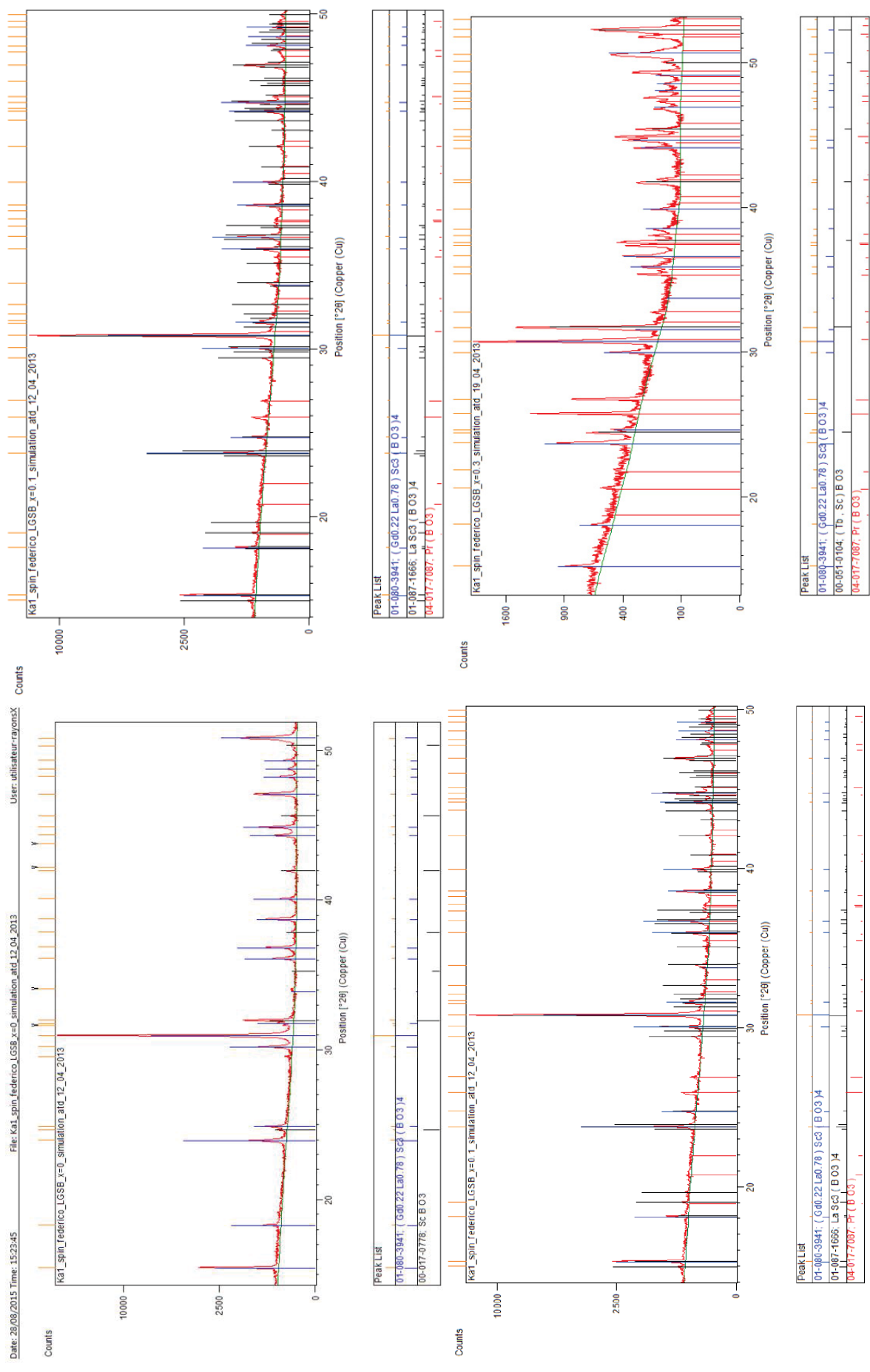


Figure 2.45 : Diffractogramme des mélanges $(La_{0.6}Gd_{0.4})_{1+x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$ après reproduction du traitement thermique des cycles ATD : $x = 0$ (haut à gauche) ; $x = 0, 1$ (haut à droite) ; $x = 0, 2$ (bas à gauche) ; $x = 0, 3$ (bas à droite).

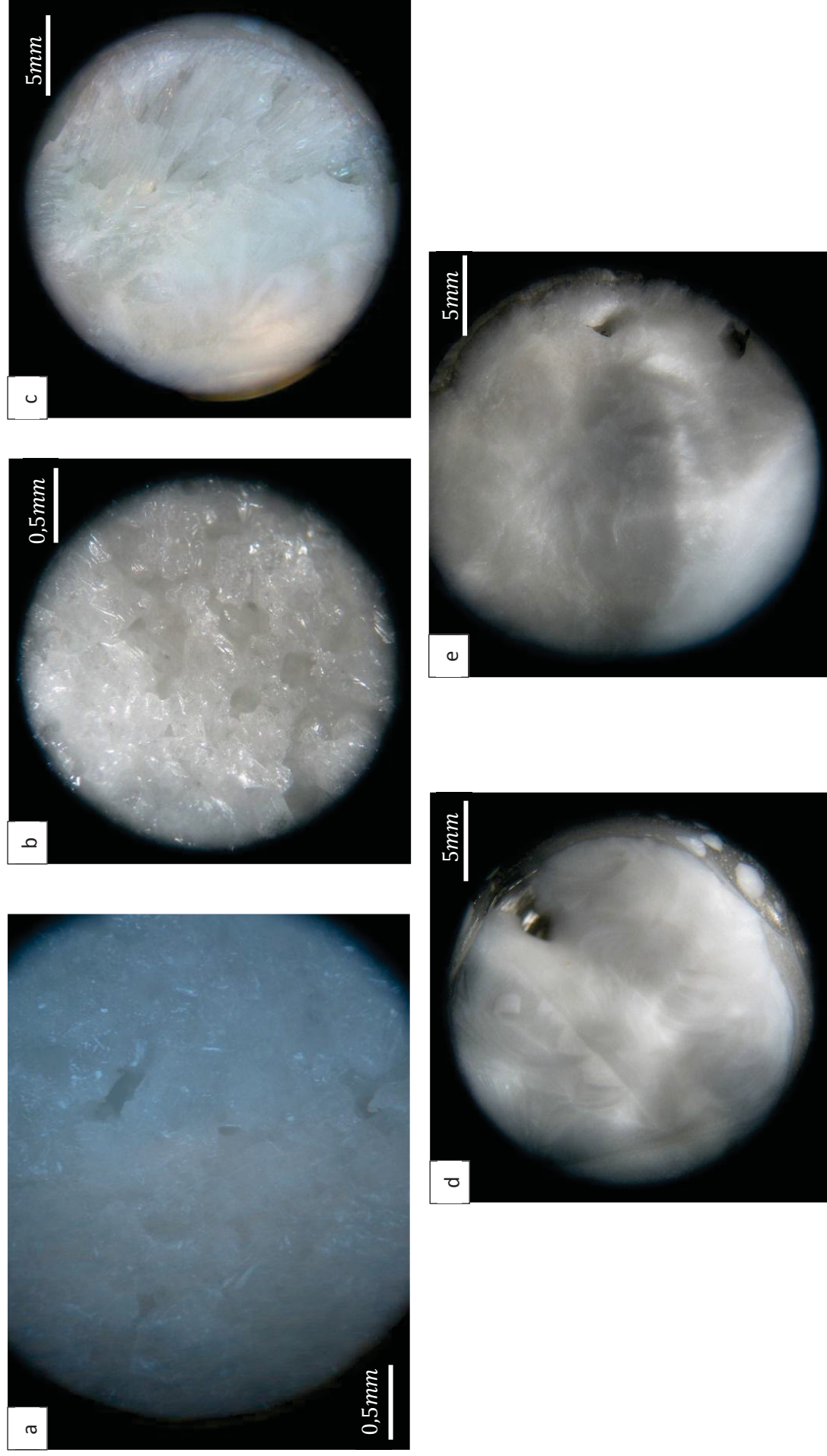


Figure 2.46 : Creusets observés à la loupe binoculaire après reproduction des cycles ATD pour les mélanges $(La_{0.6}Gd_{0.4})_{1+x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$ avec $x = 0$ (a), $x = 0.2$ (b), $x = 0.3$ (c), $x = 0.4$ (d), $x = 0.4$ (e).

2.3.2.3 Conclusion sur le diagramme de phase $La_yGd_{1-y}Sc_3(BO_3)_4 - La_yGd_{1-y}(BO_3)$.

Bien que les analyses ATD des mélanges $La_yGd_{1-y}Sc_3(BO_3)_4 - La_yGd_{1-y}(BO_3)$ aient uniquement mis en lumière le rôle de fondant du flux $La_yGd_{1-y}(BO_3)$, les analyses par DRX nous ont permis de déterminer que pour $x \geq 0,2$ la phase calcite $ScBO_3$ n'est plus présente. Or les tous premiers essais de cristallogenèse menés au laboratoire (en collaboration avec Scientific Materials) ont montré que cette phase est le principal frein à la croissance du *LGSB* par tirage à partir du bain fondu. Nous avons donc entrepris des essais de croissance du *LGSB* par la méthode Czochralski en flux $(La, Gd)BO_3$ pour des compositions avec $x \geq 0,2$ ¹².

2.3.3 Cristallogenèse par la méthode Czochralski.

Dans le cadre du projet ANR BORATESYB qui finance ces travaux de thèse, nos partenaires du SSQEL ont eu pour objectif d'optimiser les conditions de croissance pour obtenir des monocristaux de petites dimensions (12mm de diamètre et 3cm de long), à partir de la composition du bain $(La_{0,625}Gd_{0,375})_{1,25}Sc_{2,75}(BO_3)_4$ identifiée au laboratoire comme étant prometteuse. Le travail de notre groupe était de procéder à une mise à l'échelle pour la croissance de cristaux dopés ytterbium de plus grandes dimensions (25mm de diamètre et 6cm de long).

2.3.3.1 Essais de croissance pour le matériau non dopé au SSQEL.

Deux montages expérimentaux ont été étudiés par nos partenaires. Le premier montage (Figure 2.47) a pour originalité l'ajout d'un second flux d'azote (en plus du premier, non indiqué sur le schéma, nécessaire pour maintenir une atmosphère neutre et ainsi éviter l'oxydation des creusets en iridium) qui permet de limiter les dépôts de bore sur le cristal au cours de la croissance.

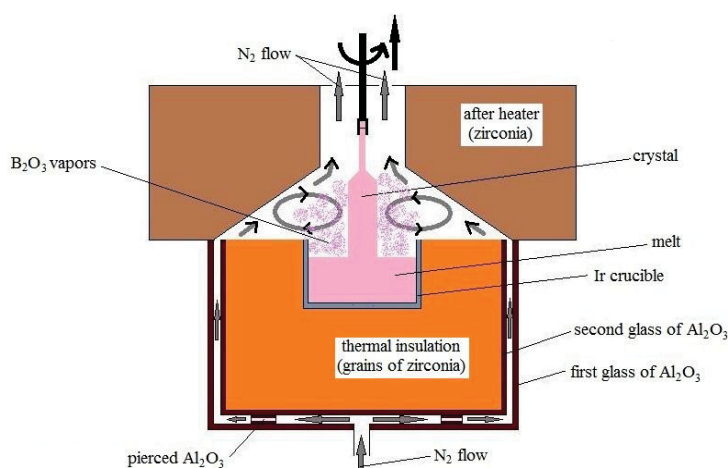


Figure 2.47 : Schéma expérimental du montage de croissance pour les premières expériences menées au SSQEL.

¹² Des premiers essais de refroidissement lent ont été menés afin de vérifier les résultats de DRX. Cependant, dans la mesure où ils ne sont pas concluants, ces résultats ne seront reportés à la fin du manuscrit (Annexe 4 page 276). De plus, étant donné que la faisabilité de la cristallogenèse du *LGSB* par la méthode Czochralski en flux $(La, Gd)BO_3$ a déjà été démontrée par les précédentes recherches effectuées au laboratoire, nous n'avons pas cherché à poursuivre ces essais.

La composition du bain est $(La_{0,6}Gd_{0,4})_{1,25}Sc_{2,75}(BO_3)_4$. Pour un tel montage, l'optimisation des conditions de croissance conduit à une vitesse de tirage de $1,5\text{ mm/h}$ et une vitesse de rotation de 10 rpm . Le cristal alors obtenu à partir d'un germe non orienté de *LGSB* (Figure 2.48) présente plusieurs zones transparentes. Cependant, lorsqu'on illumine le cristal avec une source infra-rouge à 1064 nm , une lumière verte est observée dans toutes les directions, ce qui traduit sans doute la présence de défauts (comme des macles par exemple).

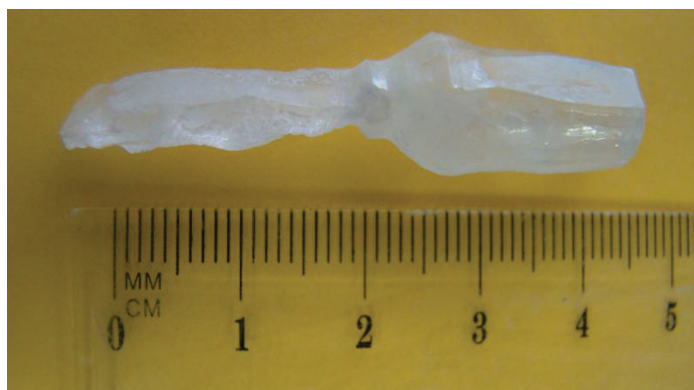


Figure 2.48 : Cristal de *LGSB* obtenu au SSQEL avec le premier montage par la méthode Czochralski à partir du bain $(La_{0,6}Gd_{0,4})_{1,25}Sc_{2,75}(BO_3)_4$. La fraction cristallisée est de 10%.

Un deuxième montage expérimental (Figure 2.49) a ensuite été testé. La différence majeure vient de l'ajout d'une collerette en *Pt* qui a pour but de réduire le gradient thermique axiale, et ce afin de contenir les vapeurs de B_2O_3 dans la partie inférieure de l'enceinte de croissance. La composition du bain est légèrement modifiée¹³ par rapport aux essais précédents $(La_{0,54}Gd_{0,46})_{1,25}Sc_{2,75}(BO_3)_4$, et l'optimisation des conditions de croissance conduit à des vitesses de tirage de 2 mm/h et des vitesses de rotation de 10 rpm . Nos partenaires ont remarqué que la plupart des cristaux obtenus ont tendance à se cliver dans les plans (101). Le meilleur cristal a été obtenu à partir d'un germe orienté \vec{c} (Figure 2.50).

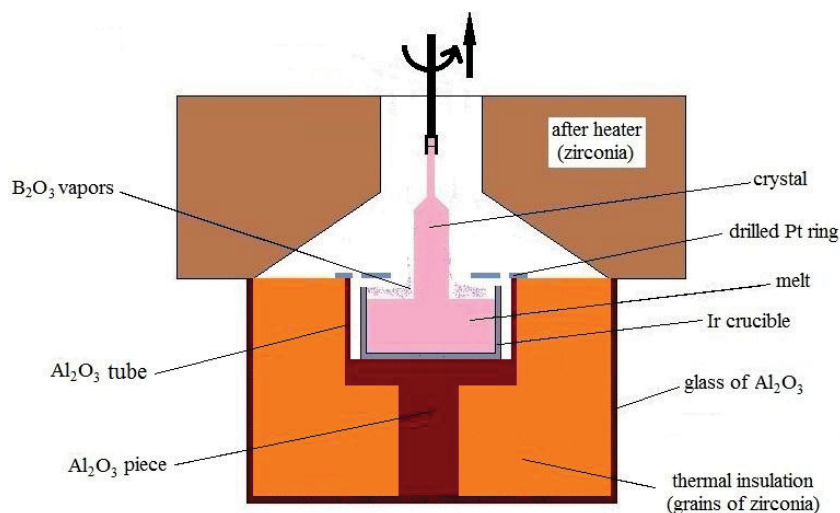


Figure 2.49 : Schéma expérimental du montage de croissance pour la deuxième série d'expériences menées au SSQEL.

¹³ Différents essais de croissance effectués au SSQEL ont montré que plus le rapport $[La]/[Gd]$ est grand et meilleur sera le cristal obtenu.

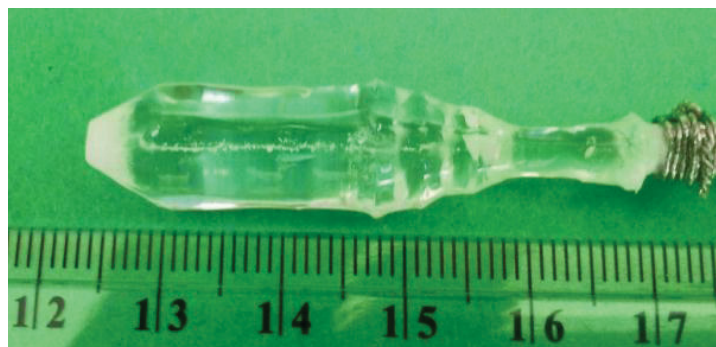


Figure 2.50 : Cristal de *LGSB* obtenu au SSQEL avec le deuxième montage par la méthode Czochralski à partir du bain de composition $(La_{0,54}Gd_{0,46})_{1,25}Sc_{2,75}(BO_3)_4$. La fraction cristallisée est de 10%.

Dans la mesure où ce dernier cristal ne présente qu'une seule direction d'accord de phase (lorsqu'il est soumis à un rayonnement infra-rouge à $1064nm$), il semble de meilleure qualité. À partir de ce cristal, un prisme a été taillé afin de déterminer les indices de réfraction du matériau. Ces résultats sont reportés au Chapitre 3 section 3.2.2 page 178.

Finalement, le deuxième montage thermique utilisé semble donner les meilleurs résultats pour une composition du bain fixée à $(La_{0,54}Gd_{0,46})_{1,25}Sc_{2,75}(BO_3)_4$ (correspondant donc à 26,7% molaire de « flux » et 73,3% molaire de « soluté »). Les vitesses de tirage sont relativement élevées (environ $2mm/h$), et les vitesses de rotation plutôt faibles ($10rpm$).

2.3.3.2 Essais de croissance du matériau dopé Yb^{3+} .

2.3.3.2.1 Croissance de cristaux de petites dimensions.

Parallèlement à l'étude sur le matériau non dopé, nos partenaires du SSQEL ont procédé à la croissance de cristaux de *LGSB:Yb* de petites dimensions ($12mm$ de diamètre et $3cm$ de long).

La composition du bain a été fixée lors de ces études à $(La_{0,54}Gd_{0,33}Yb_{0,13})_{1,25}Sc_{2,75}(BO_3)_4$, c'est-à-dire en supposant que les ions Yb^{3+} viennent substituer exclusivement les ions Gd^{3+} .

En utilisant le même montage thermique et les mêmes paramètres de croissance que pour le cristal de la Figure 2.50, ils ont réussi à obtenir un monocristal de très bonne qualité, qui présente néanmoins quelques défauts en son cœur (Figure 2.51). L'origine de ces défauts est en cours d'étude au SSQEL.



Figure 2.51 : Cristal de *LGSB:Yb* (13%) obtenu au SSQEL par la méthode Czochralski à partir du bain de composition $(La_{0,54}Gd_{0,33}Yb_{0,13})_{1,25}Sc_{2,75}(BO_3)_4$. La direction de croissance se fait selon l'axe \vec{c} (orientation du germe).

2.3.3.2.2 Mise à l'échelle des cristaux.

Pour la croissance par la méthode Czochralski de cristaux de bonne qualité, la mesure des gradients thermiques est un paramètre crucial. Dans la mesure où nous ne pouvons pas reproduire exactement le montage thermique de nos partenaires, nous avons entrepris en parallèle une étude similaire à la leur.

2.3.3.2.2.1 Optimisation de la composition du bain.

Une première série de croissance a été entreprise pour déterminer la proportion adéquate de flux $(La, Gd)BO_3$ qui permet la croissance de cristaux de $LGSB:Yb$ par la méthode Czochralski. D'après les études menées en section 2.3.2, nous avons fixé le rapport $[La]/[Gd] = 0,6/0,4$.

Sachant que la spectroscopie de l'ion ytterbium dans la matrice $LGSB$ n'a jamais été étudiée, nous sommes basés sur les données de sections efficaces d'absorption publiées pour les composés $LSB:Yb$ (composition chimique proche mais groupe d'espace $C_{2/c}$) et le $YAB:Yb$ (même groupe d'espace $R32$) afin de déterminer la concentration en ions Yb^{3+} pour qu'un échantillon de 3mm de long puisse absorber 90% d'un rayonnement à 980nm. Ces sections efficaces d'absorption en polarisation σ sont de $9,8 \times 10^{-21} cm^2$ à 981,4nm pour le $LSB:Yb$ [27] et de $34 \times 10^{-21} cm^2$ à 981nm pour le $YAB:Yb$ [28]. Ainsi la teneur en ytterbium a été fixée à 7%at.

Étant donné que l'ion Yb^{3+} peut *a priori* s'insérer à la fois dans le site de la terre rare (La ou Gd) et dans le site du Sc selon les auteurs [29], nous avons **arbitrairement** choisi d'opter pour une répartition égale entre les deux sites. Ainsi la composition visée des cristaux est $(La_{0,5825}Gd_{0,3825}Yb_{0,035})(Sc_{0,988}Yb_{0,012})_3(BO_3)_4$.

Le mélange des réactifs est effectué selon le protocole décrit en section 2.3.2.2. Les compositions du bain pour les trois essais de tirage sont :

- $La_{0,699}Gd_{0,459}Yb_{0,0747}Sc_{2,7673}(BO_3)_4$ ce qui correspond à une déficience en scandium de $x = 0,2$ ou encore un pourcentage molaire de flux $(La, Gd)BO_3$ de 22,2 (Tableau 2.16 page 131).
- $La_{0,75725}Gd_{0,49725}Yb_{0,077}Sc_{2,6685}(BO_3)_4$ ce qui correspond à une déficience en scandium de $x = 0,3$ ou encore un pourcentage molaire de flux $(La, Gd)BO_3$ de 30,8 (Tableau 2.16 page 131).
- $La_{0,8155}Gd_{0,5355}Yb_{0,0793}Sc_{2,5697}(BO_3)_4$ ce qui correspond à une déficience en scandium de $x = 0,4$ ou encore un pourcentage molaire de flux $(La, Gd)BO_3$ de 38,1 (Tableau 2.16 page 131).

Un schéma du montage expérimental est présenté en Figure 2.52 (les spires étant tangente au haut du montage), et les paramètres importants de croissance pour la première série d'essais sont indiqués dans le Tableau 2.18. Au cours de tous nos essais de croissance, le creuset est initialement rempli à 75%, et la croissance se fait sur tige d' Ir dans la mesure où nous ne disposions pas de germe. Les photos des cristaux obtenus sont reportées en Figure 2.53.

La croissance de cristaux de $LGSB:Yb$ par la méthode Czochralski est assez instable, et les cristaux obtenus ne sont pas de très bonne qualité. La forme en spirale des cristaux $CZ01$ et $CZ03$ peut s'expliquer par un trop faible gradient thermique axial [30] ($35^\circ C/cm$ au-dessus du bain d'après les mesures réalisés par Ilas [31] sur le même montage).

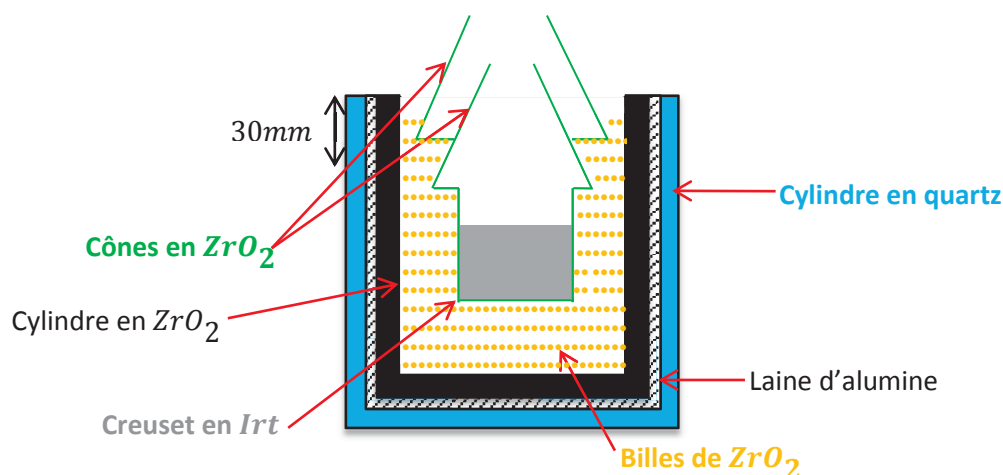


Figure 2.52 : Schéma du montage inférieur utilisé pour la croissance par la méthode Czochralski. Le haut du cylindre en quartz est tangent au haut des spires à induction.

Cristal		CZ01	CZ02	CZ03
Pourcentage molaire de flux (La, Gd)BO ₃		22,2 (déficiency en scandium $x = 0,2$)	30,8 (déficiency en scandium $x = 0,3$)	38,1 (déficiency en scandium $x = 0,4$)
Composition du bain		$La_{0,699}Gd_{0,459}Yb_{0,0747}$ $Sc_{2,7673}(BO_3)_4$	$La_{0,75725}Gd_{0,49725}Yb_{0,077}$ $Sc_{2,6685}(BO_3)_4$	$La_{0,8155}Gd_{0,5355}Yb_{0,0793}$ $Sc_{2,5697}(BO_3)_4$
Creuset Diamètre Volume		Ir 40mm 50cm ³		
Atmosphère		N ₂		
Affinage	Longueur (mm)	18		
	Diamètre (mm)	6		
	vitesse _{rotation} (rpm)	30		
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	0,6		
Tête	½ angle (°)	30		
	vitesse _{rotation} (rpm)	30		
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	0,5		
Corps	Longueur (mm)	50		
	Diamètre (mm)	16		
	vitesse _{rotation} (rpm)	30		
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	0,4		
Pied	½ angle (°)	50		
	vitesse _{rotation} (rpm)	30		
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	0,5		
Germe	Nature	Tige Ir		

Tableau 2.18 : Paramètres de croissance pour les monocristaux de composition souhaitée
(La_{0,5825}Gd_{0,3825}Yb_{0,035})(Sc_{2,965}Yb_{0,035})(BO₃)₄.

L'ensemble du cristal CZ01 est polycristallin. Néanmoins, seules les parties d'affinage et de la tête sont opaques. Les analyses DRX de ces parties (Figure 2.54-1 haut) révèlent la présence de deux phases : $ScBO_3$ et $LGSB$ trigonale R32. Cependant, le derniers tiers du corps ne présente que la phase R32.

Le cristal CZ02 présente la meilleure qualité cristalline parmi ces trois essais. Cependant, il est important de mentionner que la croissance de ce cristal s'est faite en plusieurs étapes. En effet, juste après le début du tirage, une panne de générateur dans la nuit nous a obligé à interrompre la croissance. La partie qui avait alors cristallisé sur la tige, et qui s'était retrouvée coincée dans le bain, a été analysée par DRX : la partie transparente se révèle être composée de $ScBO_3$ et de YBO_3 , tandis que la partie fissurée contient un mélange $ScBO_3$ et $LGSB$ (Figure 2.54-2 haut). La composition du mélange au début du nouvel essai de tirage n'est pas bien connue, en raison de la forte volatilité du bain, et de l'augmentation significative de la puissance du générateur entre les deux essais pour fondre le bain (passage de 5,6% à 8,6% pour lancer le tirage). Néanmoins cette composition a permis d'obtenir directement la phase voulue R32 du $LGSB$ (Figure 2.54-2 bas).

Le cristal CZ03 présente quant à lui des zones claires dès le début (même si l'échantillon n'est pas monocristallin) où seule la phase de $LGSB$ R32 cristallise (Figure 2.54-1 bas), tandis que la partie du pied est opaque (en plus de la phase de $LGSB$ R32, les fiches ICDD semblent indiquer des solutions solides d'oxydes de terre rare).

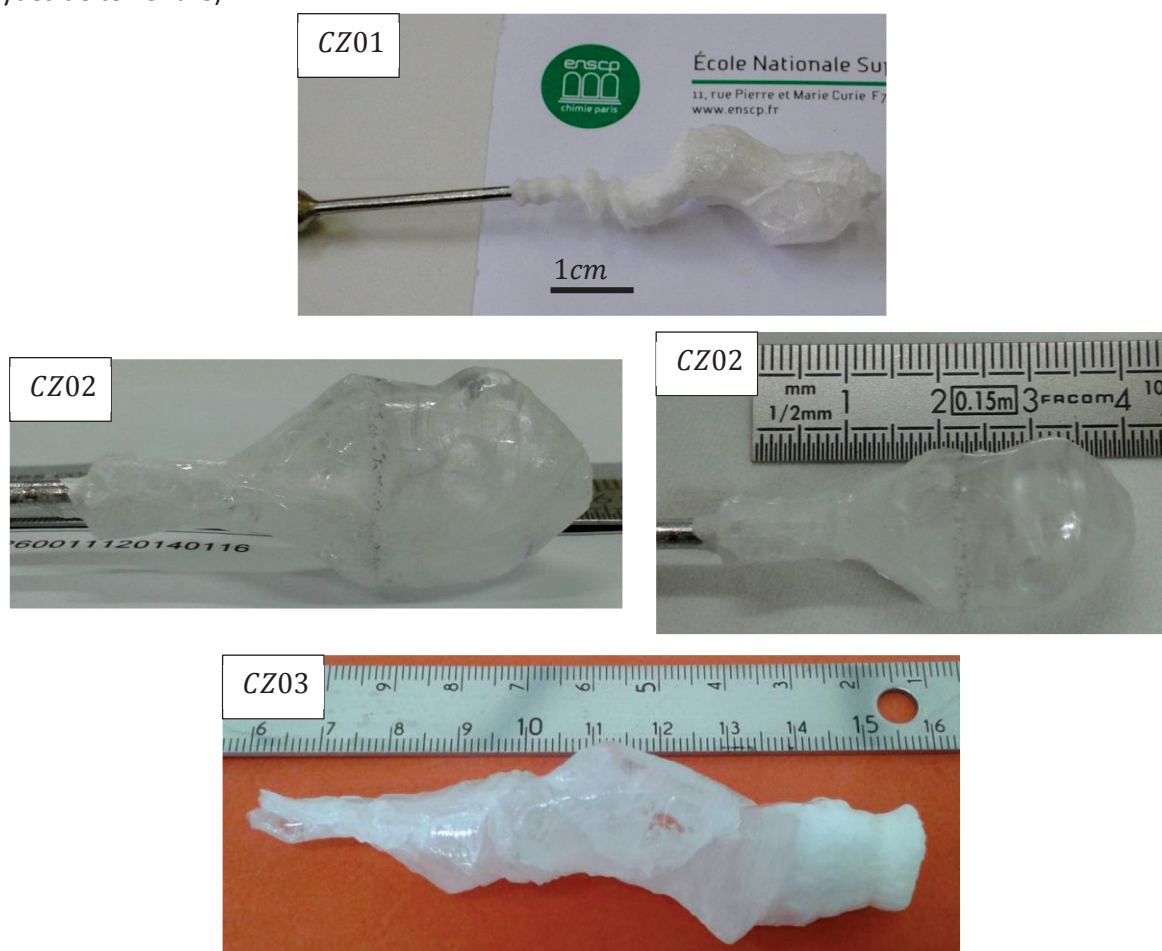


Figure 2.53 : Cristaux de composition souhaitée $(La_{0,5825}Gd_{0,3825}Yb_{0,035})(Sc_{2,965}Yb_{0,035})_3(BO_3)_4$ obtenus par la méthode Czochralski à partir d'un flux $(La, Gd)BO_3$.

Ainsi, il semblerait que les compositions permettant d'élaborer directement un cristal de $LGSB$ à partir d'un mélange avec le flux $(La, Gd)BO_3$ soient les compositions des cristaux CZ02 et CZ03.

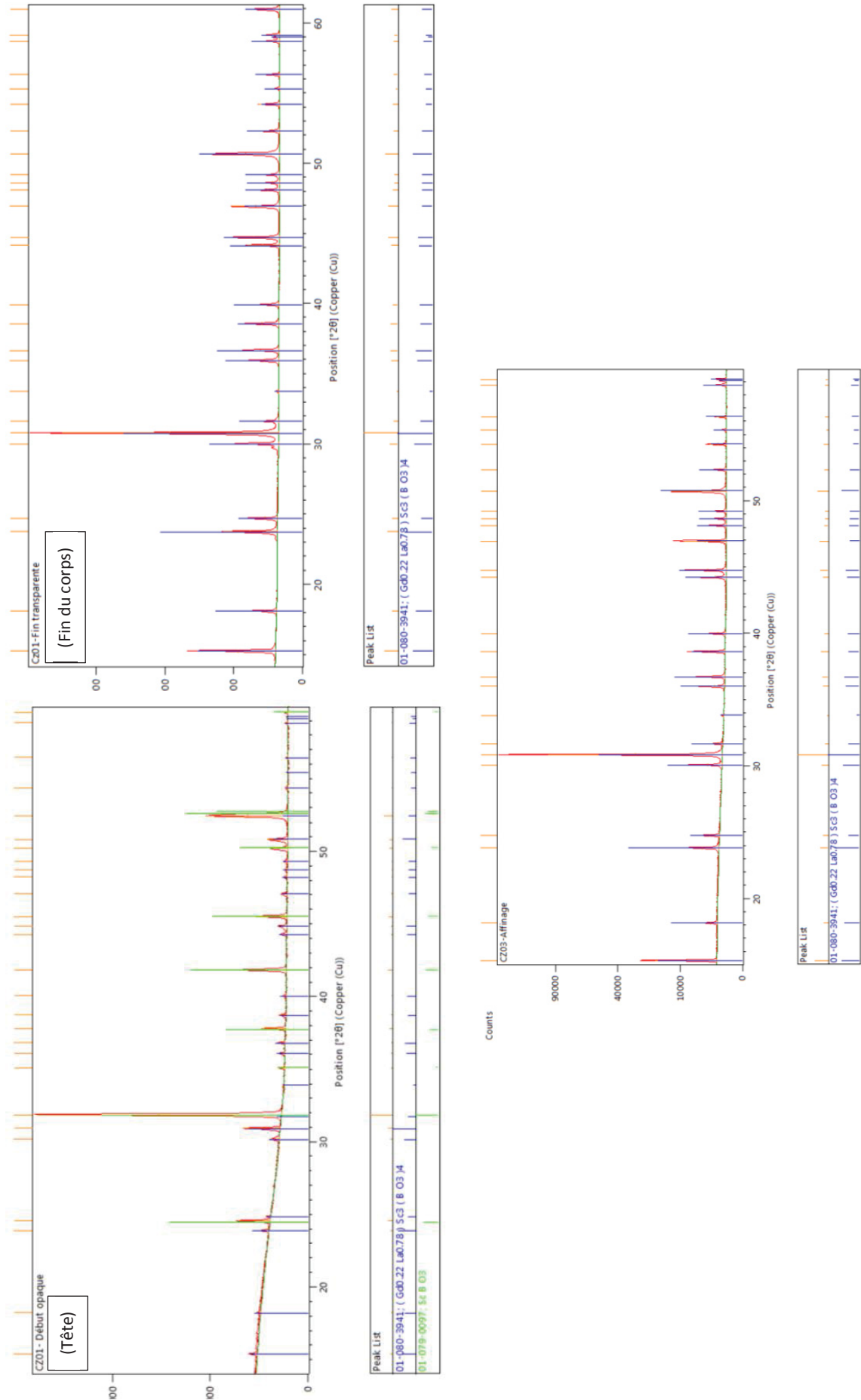


Figure 2.54-1 : Diffractogrammes de différentes parties des cristaux de *LGSB CZ01* et *CZ03*, avec identification des phases.

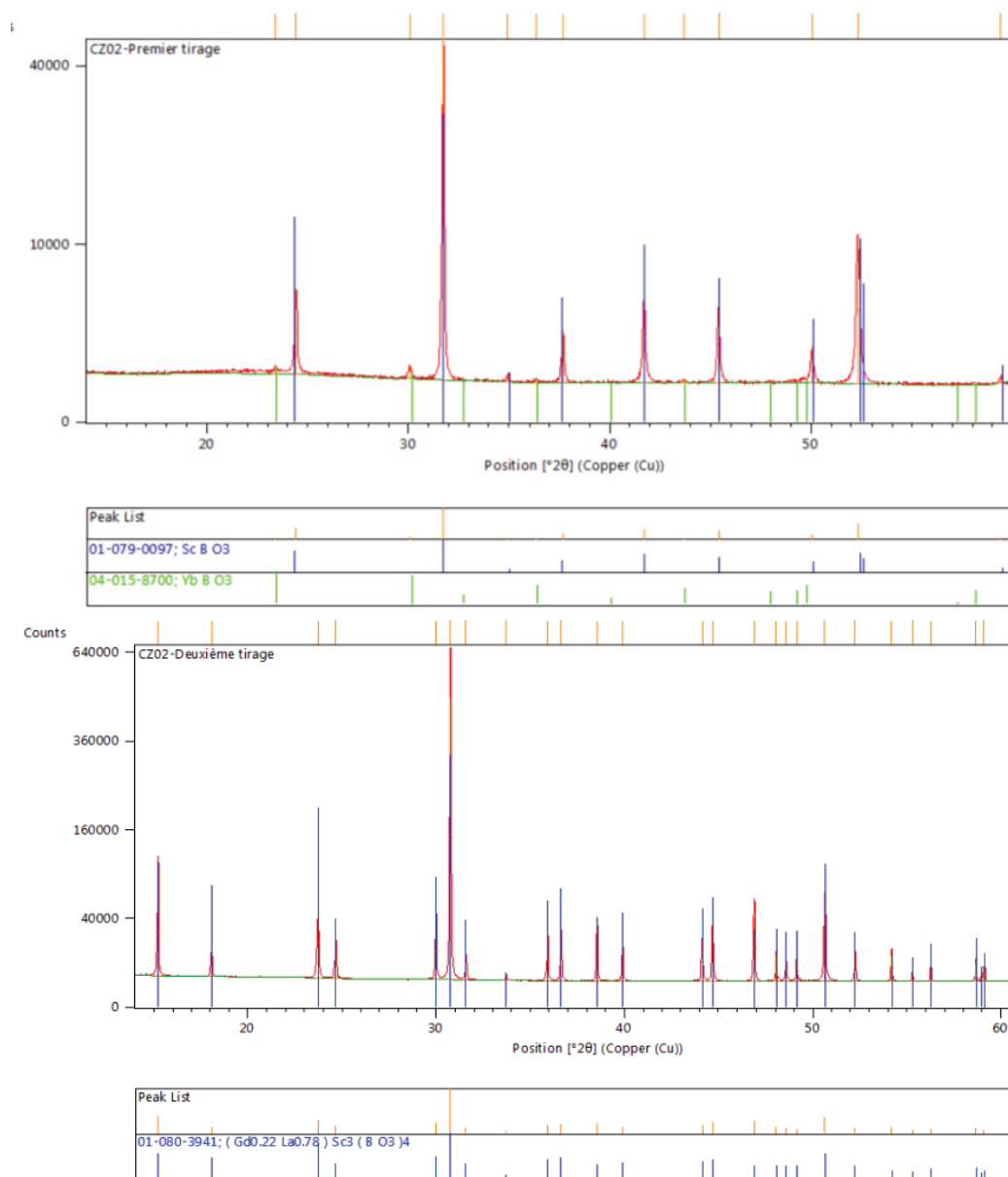


Figure 2.61-2 : Diffractogrammes d'une partie de l'affinage du premier (haut) et deuxième (bas) essai de tirage Czochralski à partir du bain de composition $La_{0,75725}Gd_{0,49725}Yb_{0,077}Sc_{2,6685}(BO_3)_4$.

À la fin de la croissance, nous avons constaté que les creusets étaient presque entièrement vides, alors que la fraction cristallisée visée n'excède pas les 50%. Malgré un montage thermique plutôt isolant, il y a eu une évaporation du mélange, qui semble s'être condensé au niveau des grains de ZrO_2 autour du creuset, comme l'atteste la Figure 2.55.

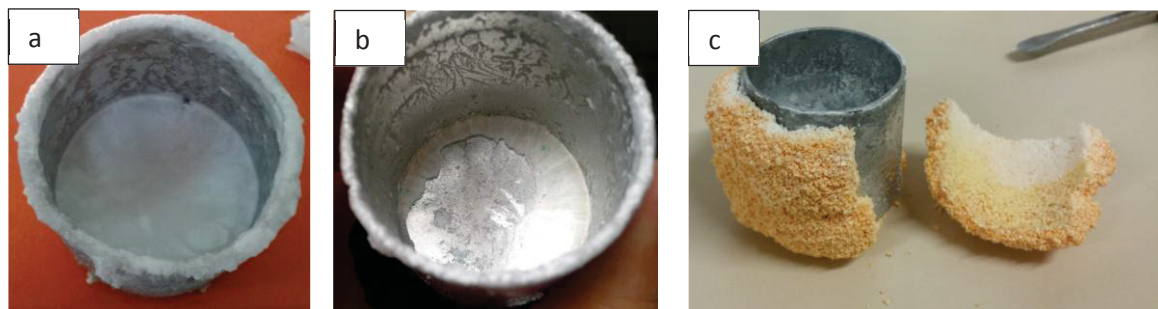


Figure 2.55 : Photos des creusets après croissance pour le cristal CZ02 (a), CZ03 (b) et c).

Dans la mesure où le matériau est à fusion non congruente et que nous utilisons un mélange flux/soluté lors de la croissance, il n'est pas à exclure que la composition du cristal change en cours de tirage. Un affinement à partir des diffractogrammes pour différentes parties du cristal CZ03 (Tableau 2.19) montre qu'il n'y a pas d'évolution des paramètres de maille au cours du tirage (la différence étant inférieure à 0,1%). De plus, les paramètres de maille des différents cristaux obtenus sont très proches (Tableau 2.20).

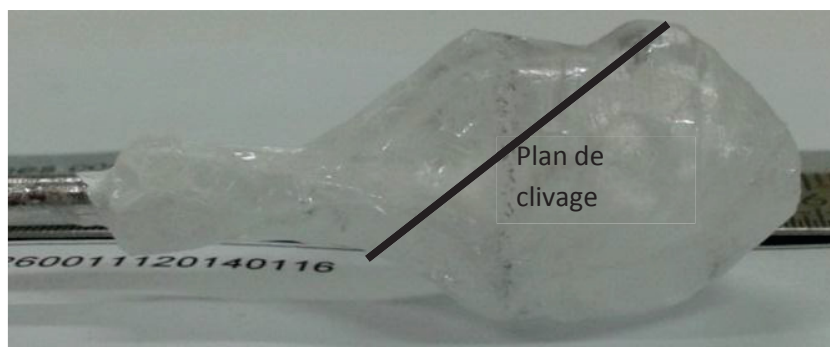
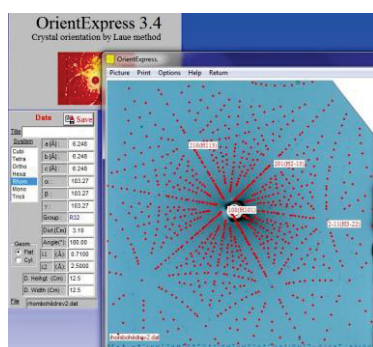
Paramètres de maille	Affinage	Tête	Corps	Pied
a (Å)	9,8012(2)	9,7990(3)	9,8007(3)	9,8042(2)
c (Å)	7,9605(2)	7,9613(3)	7,9640(3)	7,9621(3)
V (Å ³)	662.27(1)	662.03(3)	662.48(4)	662.77(3)

Tableau 2.19 : Paramètres de maille pour différentes parties du cristal CZ03.

Paramètres de maille	CZ01	CZ02	CZ03
a (Å)	9,7983(1)	9,7970(1)	9,8007(3)
c (Å)	7,9632(1)	7,9582(1)	7,9640(3)
V (Å ³)	662.10(1)	661.50(3)	662.48(4)

Tableau 2.20 : Paramètres de maille dans la partie du corps pour les différents cristaux obtenus.

Les trois cristaux obtenus présentent des plans de clivage dans les plans (101) (vérifiée par Laue, cf. Figure 2.56¹⁴), tout comme ceux obtenus par nos partenaires du SSQEL. De plus, la direction de croissance semble se faire selon une direction proche de la direction cristallographique \vec{a} .

Figure 2.56 : Cliché Laue d'un plan de clivage du cristal : Yb CZ02, et désorientation par rapport à la direction (101).

2.3.3.2.2 Optimisation des conditions de croissance.

La deuxième série d'expériences menées s'est faite autour de la composition du bain étudiée par nos partenaires du SSQEL (voir section 2.3.3.2.1), à savoir une proportion molaire de flux $(La, Gd)BO_3$ de 26,7%. Afin de jouer sur les gradients thermiques, trois montages expérimentaux ont été utilisés et sont représentés en Figure 2.57. Même si les gradients thermiques verticaux n'ont pas été mesurés, on peut les classer qualitativement par ordre croissant quand on passe du montage (a) au montage (c).

Les paramètres importants de croissance pour cette deuxième série d'essais sont indiqués dans le Tableau 2.21. Le creuset est initialement rempli à 95%. Les photos des cristaux obtenus sont reportées en Figure 2.58.

¹⁴ Le logiciel OrientExpress indique une correction d'environ 2° sur les angles φ_z et φ_y afin d'orienter le plan de clivage dans la direction (101). Cependant, nous ne disposons pas de système d'auto-collimation couplé à notre appareillage, ce qui nous oblige à aligner l'échantillon face aux rayons X « à la main », engendrant alors généralement une erreur de quelques degrés. Nous pouvons donc considérer que le plan de clivage correspond bien à la direction (101).

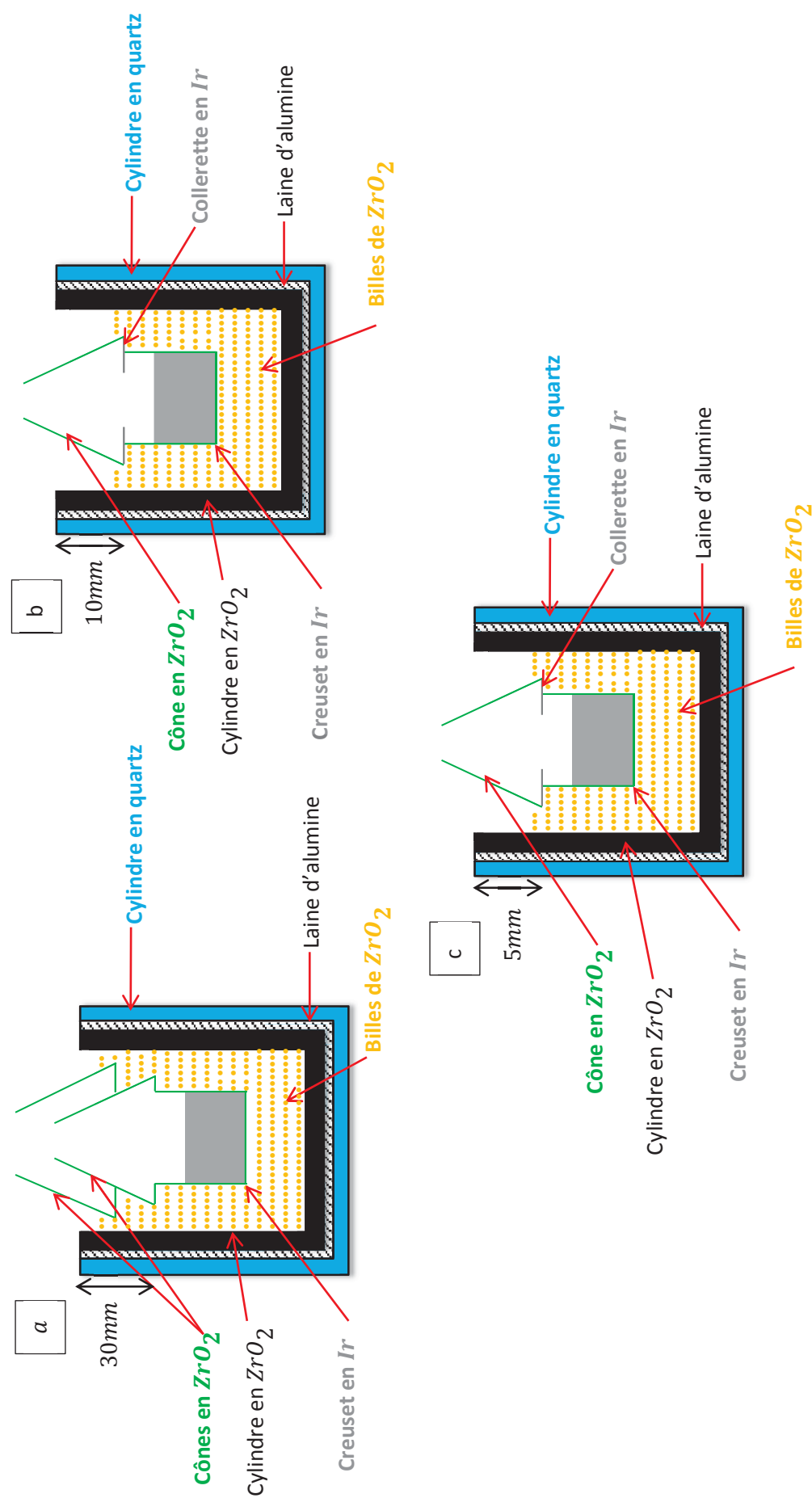


Figure 2.57 : Schémas récapitulatifs des différents montages inférieurs utilisés pour la croissance des cristaux de LGSB CZ04 à CZ07. Pour les montages (a) et (b), le haut du cylindre en quartz est tangent au haut des spires inductrices. Pour le montage (c), le haut du creuset est tangent au haut des spires inductrices.

Cristal		CZ04	CZ05	CZ06	CZ07
Pourcentage molaire de flux (La, Gd)BO ₃		26,7 (déficiency en scandium de $x = 0,25$)			
Taux de dopage (Yb ³⁺ , %at) dans le bain		16,67 (pris uniquement sur l'élément Gd)		7 (pris de façon égale sur les sites (La, Gd) et les sites Sc)	
Composition du bain		$La_{0,678}Gd_{0,4053}Yb_{0,1667}Sc_{2,75}(BO_3)_4$		$La_{0,728}Gd_{0,478}Yb_{0,0758}Sc_{2,718}(BO_3)_4$	
Creuset Diamètre Volume		Ir 40mm 50cm ³			
Atmosphère		N ₂	Air	N ₂	N ₂
Montage thermique utilisé		(a)	(c)	(c)	(b)
Affinage	Longueur (mm)	27	24	12	
	Diamètre (mm)	5	6	6	
	vitesse _{rotation} (rpm)	10	25	25	
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	1,8	0,8	1	
Tête	½ angle (°)	15	20	25	
	vitesse _{rotation} (rpm)	10	25	25	
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	1,8	0,8	0,9	
Corps	Longueur (mm)	54	40	24	
	Diamètre (mm)	18	20	22	
	vitesse _{rotation} (rpm)	10	25	25	
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	1,8	0,8	0,8	
Pied	½ angle (°)	40	40	50	
	vitesse _{rotation} (rpm)	10	25	25	
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	1,8	0,8	0,9	
Germe	Nature	Germe orienté \vec{c} d'un cristal non dopé de LGSB	Germe non orienté issu du cristal CZ02	Germe non orienté issu du cristal CZ02	Germe orienté \vec{c} d'un cristal de LGSB:Yb(16,67%) Tige Ir

Tableau 2.21 : Paramètres importants de croissance pour les monocristaux de LGSB:Yb.



Figure 2.58 : Deuxième série de cristaux de *LGSB:Yb* obtenus par la méthode Czochralski à partir d'un flux $(La, Gd)BO_3$.

La croissance du cristal CZ04 s'est faite avec le même montage thermique que les croissances CZ01 à CZ03 (Figure 2.57-a et Figure 2.52). Les principales différences entre ces essais viennent de :

- la composition initiale du bain qui présente un taux de dopage en ions Yb^{3+} plus de deux fois plus important (16,67% pour CZ04 et 7% pour les essais précédents) mais une déficience en scandium de $x = 0,25$ contre $x = 0,2$ pour CZ01 et $x = 0,3$ pour CZ02.

- la vitesse de tirage qui est presque quatre fois plus élevée (1,8 mm/h pour CZ04 contre 0,5 mm/h pour les essais précédents).

De plus, la croissance a été amorcée à l'aide d'un germe orienté \vec{c} issu d'un cristal non dopé de *LGSB*. Le cristal obtenu n'est que légèrement transparent vers la fin du corps. Pour la partie d'affinage, deux phases cristallisent (du *LGSB* et du *ScBO₃* de structure calcite), tandis qu'à partir du corps, seule la phase du *LGSB* ressort dans les diffractogrammes. Bien qu'encore une fois aucun signe d'évaporation n'a été observé lors du tirage, le creuset en fin de tirage n'est rempli qu'à 8 mm (sur les 35 mm de hauteur pour le bain avant tirage), et tenant compte de la masse du cristal, on peut en déduire que près de 30% de la masse du bain s'est évaporée ! Une grande partie de cette matière a sans doute dû se condenser au niveau des grains de *ZrO₂* comme pour les essais précédents (Figure 2.55).

La croissance du cristal CZ05 s'est faite à partir de la même composition que le cristal CZ04 (composition étudiée au SSQEL), avec le montage thermique (c) de la Figure 2.57 et à partir d'un germe non orienté. En plus d'augmenter les gradients thermiques, nous avons décidé de réduire la vitesse de tirage qui semblait trop importante (problème de régulation de la puissance lors du tirage). Cependant au lieu de se dérouler sous atmosphère d'azote (pour éviter l'oxydation du creuset et de la collerette en iridium), la croissance de ce cristal s'est accidentellement déroulée sous une atmosphère d'air. Ainsi, une partie du porte-germe et du creuset se sont oxydées, ce qui conduit à un dépôt noir sur le cristal. Tout comme pour l'essai de tirage CZ04, le cristal CZ05 ne semble pas présenter de zones transparentes, même si quelques facettes semblent se dessiner le long du corps.

Pour l'essai de tirage suivant CZ06, nous avons conservé le montage thermique (c) de la Figure 2.57, mais nous avons revu à la baisse le taux de dopage en ions Yb^{3+} dans le bain. Il a été fixé à 7%at comme dans nos premiers essais, au lieu de 16,67%at. Tout comme pour le tirage CZ05, la croissance se fait à partir d'un germe non orienté issu du cristal CZ02 (direction de croissance proche de la direction cristallographique \vec{a} ou \vec{b}). Le cristal obtenu est transparent (uniquement la phase *LGSB*) dans la partie d'affinage, puis devient polycristallin à partir de la tête. Cependant, le diffractogramme ne révèle pas de phases parasites.

Il est important de mentionner qu'avec le montage thermique (c), une forte évaporation est observée lors de la croissance, qui correspond à une évaporation entre 30% et 40% de la masse du bain. Cette forte évaporation entraîne un décalage en composition du bain qui peut expliquer l'impossibilité d'obtenir un cristal transparent dès le début. Si cette évaporation est due à du *B₂O₃*, alors la position du creuset par rapport aux spires peut permettre de jouer sur le point de condensation de ces vapeurs [20]. Ainsi pour le dernier essai, nous avons opté pour un montage thermique avec des gradients plus faibles (montage (b) de la Figure 2.57). Dans la mesure où l'accroche sur germe n'était pas stable, nous avons décidé d'initier la croissance sur tige pour se décaler « manuellement » en composition. L'échantillon polycristallin obtenu (environ 18g) ne présente que la phase *LGSB*, sans signe d'amélioration de la qualité. Après tirage, nous avons constaté que le creuset s'était à moitié vidé (sur une période d'environ 24h), alors qu'il n'y avait pas de signe notable d'évaporation. Lorsque nous avons voulu recommencer la croissance à partir du même bain, le germe de *LGSB:Yb* (orienté \vec{c} et fourni par le SSQEL) a fondu et la croissance a démarré sur le porte-germe.

2.3.3.3 Incorporation du dopant *Yb* dans la matrice de *LGSB*.

Des mesures d'ICP-AES ont été effectuées sur les parties transparentes prélevées dans le corps des cristaux CZ01 à CZ04, ainsi que sur un cristal dopé *Yb* fourni par nos partenaires du SSQEL (Figure 2.51). Les résultats sont reportés dans le Tableau 2.22. Dans la mesure où les mesures brutes mettent en lumière un mauvais dosage de l'élément bore, la stœchiométrie de ce dernier a été fixée à 4. De plus, les concentrations des lanthanides et du scandium sont recalculées de sorte à ce que la somme des stœchiométries de ces éléments soit égale à 4.

Cristal	CZ01	CZ02	CZ03	CZ04	LGSB:Yb #3
Composition du bain avant croissance	$La_{0,699}Gd_{0,459}Yb_{0,074}Sc_{2,767}(BO_3)_4$	$La_{0,757}Gd_{0,497}Yb_{0,077}Sc_{2,668}(BO_3)_4$	$La_{0,815}Gd_{0,535}Yb_{0,079}Sc_{2,570}(BO_3)_4$	$La_{0,678}Gd_{0,4053}Yb_{0,1667}Sc_{2,75}(BO_3)_4$	
Composition expérimentale recalculée du corps	$La_{0,670}Gd_{0,386}Yb_{0,057}Sc_{2,886}(BO_3)_4$	$La_{0,663}Gd_{0,351}Yb_{0,047}Sc_{2,938}(BO_3)_4$	$La_{0,674}Gd_{0,373}Yb_{0,051}Sc_{2,902}(BO_3)_4$	$La_{0,693}Gd_{0,364}Yb_{0,150}Sc_{2,792}(BO_3)_4$	$La_{0,681}Gd_{0,309}Yb_{0,129}Sc_{2,882}(BO_3)_4$

Tableau 2.22 : Stœchiométries du bain avant croissance et du corps mesurées par ICP-AES pour différentes croissance de *LGSB:Yb*.

Pour tous les échantillons, on voit que la teneur en ytterbium dans le cristal est inférieure à celle dans le bain. Le rapport $[Yb]_{cristal}/[Yb]_{bain}$ est compris entre 0,6 et 0,9 pour les différents échantillons (Tableau 2.23). La composition chimique a aussi été mesurée pour différentes parties (tête, corps et pied) sur un cristal de *LGSB* non dopé fourni par le SSQEL. On y observe une composition homogène (avec une stœchiométrie 3 en scandium), conformément à l'étude réalisée sur les paramètres de maille du cristal CZ03.

On remarque aussi que la somme $[La] + [Gd] > 1$ tandis que la somme $[Sc] + [Yb] < 3$ ce qui traduit une certaine erreur de la mesure. En effet, même si l'ion Yb^{3+} peut s'insérer dans le site de la terre rare (différence de rayons ionique de 14% [6]), il semble peu probable que l'ion Gd^{3+} puisse aller dans le site du scandium (différence de rayons ionique de 22% [6] et résultats de croissance de [22]) et encore moins pour l'ion La^{3+} . On peut donc supposer que les ions Yb^{3+} substituent très majoritairement le site du scandium.

Enfin, on peut noter que le rapport $[La]/[Gd]$ est toujours plus grand dans le cristal que dans le bain (Tableau 2.23), ce qui est en bon accord avec les observations des auteurs de [22]. Cela signifie donc que le cristal a tendance à être plus riche en lanthane qu'en gadolinium.

Cristal	CZ01	CZ02	CZ03	CZ04	LGSB:Yb #3
$\frac{[Yb]_{cristal}}{[Yb]_{bain}}$	0,77	0,61	0,64	0,90	0,77
$\frac{([La]/[Gd])_{cristal}}{([La]/[Gd])_{bain}}$	1,36	1,24	1,19	1,13	1.32

Tableau 2.23 : Rapport des pourcentages massiques dans le cristal et dans le bain pour l'ytterbium et le rapport *La/Gd*.

2.3.3.4 Conclusion sur la cristallogenèse du *LGSB* par la méthode Czochralski.

En se basant sur les premiers essais de croissance menés au laboratoire en collaboration avec la société Scientific Materials, la composition du bain doit présenter une déficience en scandium pour permettre le tirage à partir de l'état fondu par la méthode Czochralski.

Les essais de réaction à l'état solide que nous avons menés semblent indiquer que pour une composition du bain $(La_{0,6}Gd_{0,4})_{1+x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$ avec $x \geq 0,2$, la phase calcite de $ScBO_3$ ne se forme pas. Or cette phase a été identifiée comme le frein principal à la croissance du *LGSB* par la méthode Czochralski.

Bien que nos partenaires du SSQEL aient réussi à faire croître des monocristaux de petite taille ($\varnothing = 12mm$) de *LGSB* et de *LGSB:Yb* de relativement bonne qualité, nos essais de croissance pour une mise à l'échelle au diamètre $\varnothing = 25mm$ à partir de la même composition $La_{0,678}Gd_{0,4053}Yb_{0,1667}Sc_{2,75}(BO_3)_4$ sont insatisfaisants en regard des objectifs fixés. La composition initiale du bain qui nous a donné le meilleur cristal est celle avec une proportion molaire de flux $(La, Gd)BO_3$ de 30,8%, c'est-à-dire $La_{0,757}Gd_{0,497}Yb_{0,077}Sc_{2,668}(BO_3)_4$. Cependant, cela est à tempérer avec la forte évaporation du bain entre les différents essais de tirage. Ainsi, la maîtrise des gradients thermiques semble primordiale pour obtenir un cristal transparent dès la partie d'affinage.

2.4 Matrice oxoborate de calcium et de terre rare $YCa_4O(BO_3)_3$ ($YCOB$).

La famille des cristaux d'oxoborate de terre rare et de calcium (de formule générique $TrCa_4O(BO_3)_3$ (Tr = terre rare)) a été très étudiée depuis 20 ans. On peut donc recenser un grand nombre de techniques de croissance pour obtenir des représentants de cette famille. Outre quelques voies de synthèse par la méthode TSSG (flux B_2O_3 [32]), la cristallogenèse par la méthode Czochralski reste la plus utilisée dans la mesure où elle permet d'obtenir relativement rapidement des cristaux de grandes dimensions et avec une bonne qualité cristalline [33, 34].

Néanmoins, les cristaux de $TrCOB$ peuvent se cliver dans les plans $(20\bar{1})$ et (202) (lors d'une croissance dans la direction \vec{b} , par la méthode Czochralski), ce qui peut conduire à des fissures lors du refroidissement. Afin d'éviter ces fissures, un refroidissement adapté en plusieurs étapes permet de réduire le risque de fissures comme le montre les auteurs de [33].

De plus, pour des diamètres importants (3 à 4 pouces), des inclusions sont observées si la fraction cristallisée est trop importante (supérieure à 50% [34]). Ces inclusions peuvent être dues à un décalage en stœchiométrie ([35] et discussion en section 2.4.1), mais aussi au changement de gradient thermique au cours du tirage. Les auteurs préconisent alors de diminuer la vitesse de rotation vers la fin de la croissance afin de garantir un cristal sans inclusions.

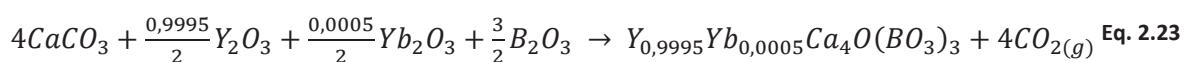
Dans le cas de notre étude, nous avons élaboré cristal très peu dopé en ions Yb^{3+} pour des études par spectroscopie RPE. Dans le cadre du projet ANR, nous aurions dû réaliser la croissance de cristaux de $YCOB$ de diamètre 50mm sur une nouvelle machine de tirage Czochralski achetée dans le cadre du projet ANR BORATESYB, dans le but de procéder à des caractérisations en optique non linéaire (voir Annexe 7 page 287). Cependant, plusieurs soucis techniques ont retardé la mise en marche de cette machine, nous empêchant d'en présenter les résultats dans ce manuscrit.

2.4.1 Croissance d'un cristal de $YCOB$ très peu dopé Yb^{3+} .

Le premier cristal de $YCOB$ élaboré est un cristal très peu dopé en ions Yb^{3+} (0,05%at) qui nous a servi à sonder l'environnement local de ces ions au sein de la matrice $YCOB$ par la technique de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). La croissance s'est faite à partir des matières premières (indiquées dans le Tableau 2.24) mélangées dans des proportions stœchiométriques selon la réaction présentée en Eq. 2.23, sans ajouter un excès d'oxyde de bore. Le mélange est d'abord broyé et homogénéisé dans un mortier en porcelaine pendant 15 minutes, puis de nouveau homogénéisé avec un agitateur mécanique (type Turbula) pendant 10 minutes, avant d'être finalement compacté sous forme de barreaux à l'aide d'une presse isostatique. La poudre compactée subit alors un traitement thermique (Figure 2.59) dans un four résistif.

Réactifs	$CaCO_3$	B_2O_3	Yb_2O_3	Y_2O_3
Pureté	99,95%	99,98%	99,998%	99,999%

Tableau 2.24 : Pureté des matières premières utilisées pour la croissance d'un monocristal de $YCOB$: $Yb(0; 05\%)$.



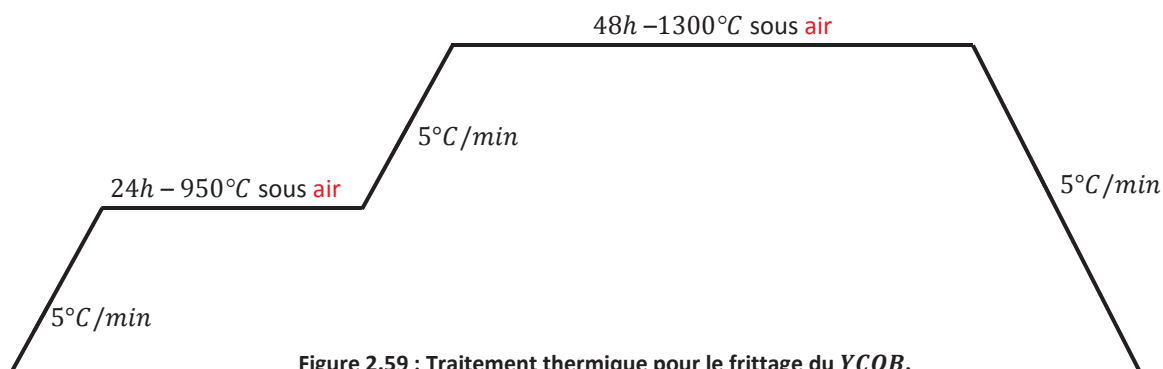


Figure 2.59 : Traitement thermique pour le frittage du YCOB.

Les paramètres importants de croissance sont indiqués dans le Tableau 2.25. Le creuset est initialement rempli à 95%. Le schéma du montage thermique est indiqué en Figure 2.60, et le cristal obtenu est présenté à la Figure 2.61.

Cristal		CZ01
Creuset		Ir
Diamètre		40mm
Volume		50cm ³
Atmosphère		N ₂
Affinage	Longueur (mm)	24
	Diamètre (mm)	6
	vitesse _{rotation} (rpm)	30
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	1
Tête	½ angle (°)	20
	vitesse _{rotation} (rpm)	30
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	0,75
Corps	Longueur (mm)	50
	Diamètre (mm)	20
	vitesse _{rotation} (rpm)	30
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	0,5
Pied	½ angle (°)	50
	vitesse _{rotation} (rpm)	30
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	0,75
Germe	Nature	Germe YCOB orienté \vec{b}

Tableau 2.25 : Paramètres de croissance pour le monocristal YCOB: Yb(0,05%).

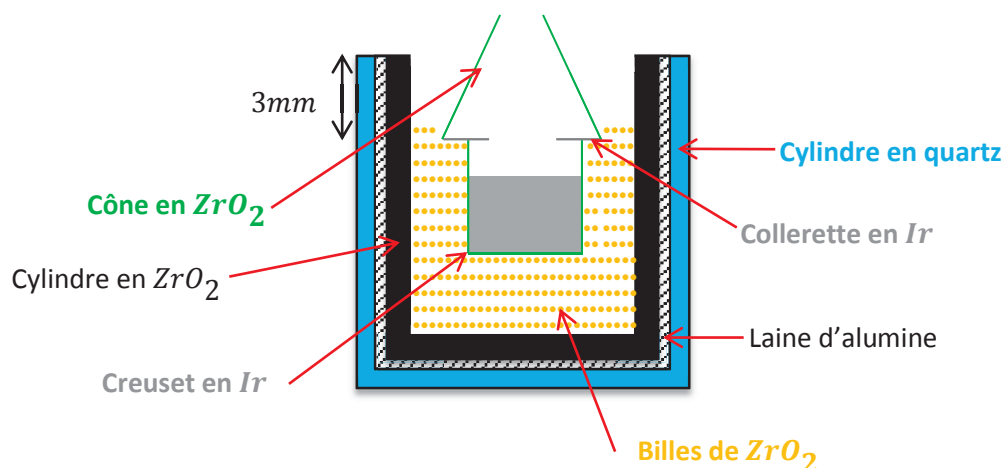


Figure 2.60 : Schéma du montage inférieur utilisé pour la croissance du cristal de composition souhaitée $Y_{0,9995}Yb_{0,0005}Ca_4O(BO_3)_3$. Le haut du cylindre en quartz est tangent au haut des spires inductrices.



Figure 2.61 : Monocristal de composition souhaitée $Y_{0,9995}Yb_{0,0005}Ca_4O(BO_3)_3$.

Le cristal obtenu est de bonne qualité jusqu'au premier tiers de la partie du corps. La suite du cristal est fissurée et polycristalline, et présente même des tâches marrons sur le pied. Cela pourrait être dû à un léger décalage en stœchiométrie au cours du tirage, qui pourrait alors être corrigé par un léger excès de bore. Le diffractogramme d'une tranche broyée issue de la fin du corps révèle la présence de plusieurs phases : la phase $YCOB$ majoritaire, du Y_2O_3 et du $CaYBO_4$ (Figure 2.62). Ces mêmes phases parasites se retrouvent dans le reste du creuset qui présente lui aussi une coloration marron. Cette couleur peut éventuellement être attribuée à des centres colorés (ions Ca^{2+} dans la matrice Y_2O_3) d'après les auteurs

de [35]. Cependant, les courbes ATD entre le début du cristal et la fin ne présentent aucune différence, si ce n'est un décalage de la température de cristallisation du *YCOB* (Figure 2.63). À partir de ces thermogrammes, on retrouve le comportement non congruent à la fusion du composé *YCOB*, qui est connu depuis longtemps et dont l'origine supposée est une démixtion à l'état liquide (discuté dans [35]).

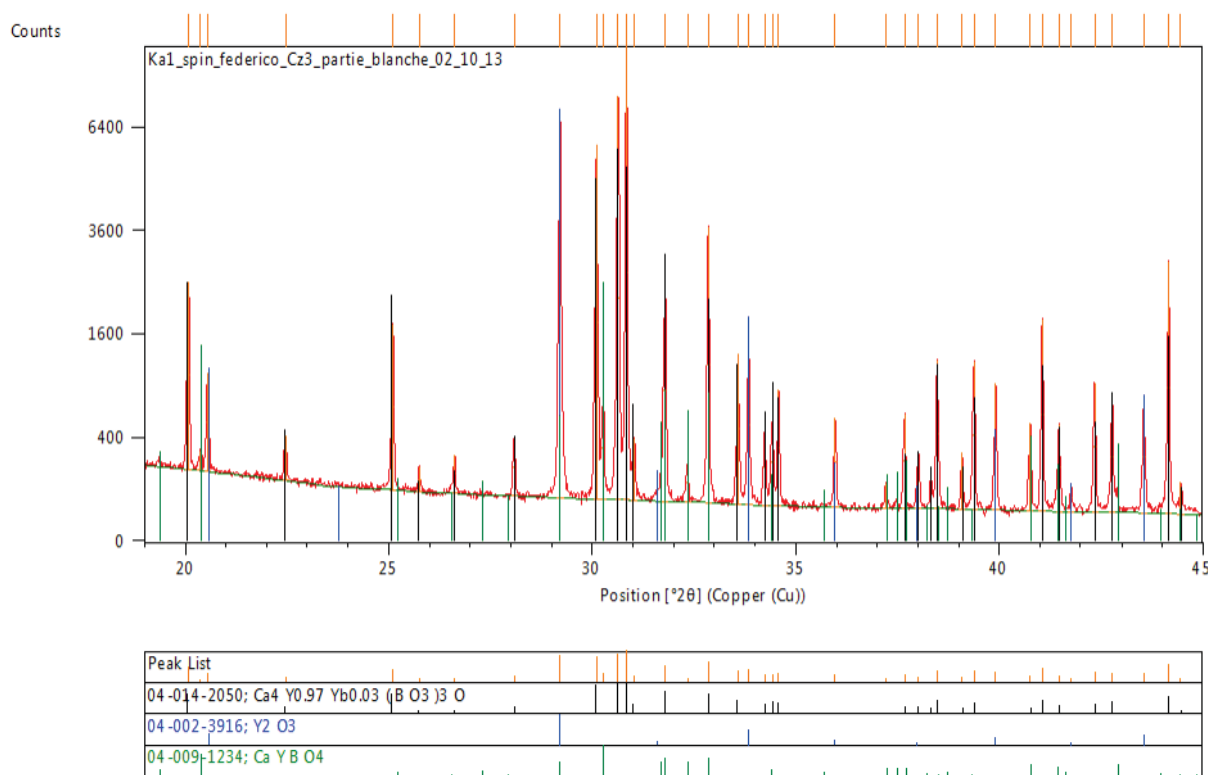


Figure 2.62 : Diffractogramme d'une tranche broyée issue de la fin du corps du cristal CZ01, avec identification des phases.

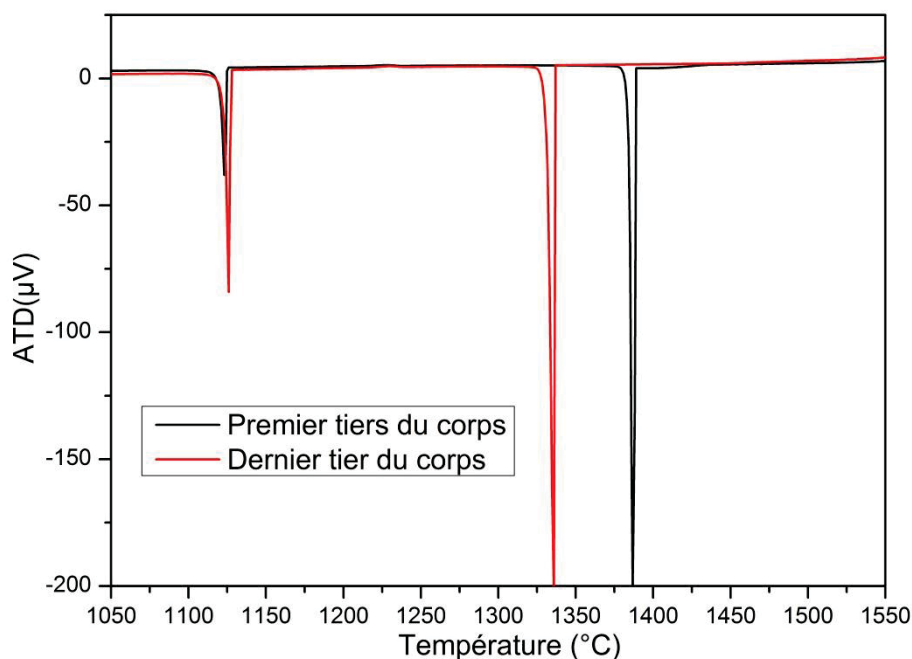


Figure 2.63 : Thermogrammes en refroidissement ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) d'un échantillon broyé issu du premier (traits pleins) et dernier (traits pointillés) tiers du corps du cristal CZ01. Le creuset ATD utilisé est en *Pt*.

2.5 Conclusion du Chapitre 2.

Ce deuxième chapitre a été consacré à l'étude de la synthèse par réaction à l'état solide et par cristallogenèse selon la méthode Czochralski de trois matrices optiques non linéaires susceptibles d'être dopées par l'ion Yb^{3+} pour des applications d'auto-doublage de fréquence.

Nos études ont montré que la croissance du fluoroborate $BCBF:Yb$ devait se faire avec l'ajout d'un co-dopant cationique comme l'ion Na^+ . De plus, l'ajout de strontium dans la composition de la charge permet d'améliorer la qualité cristalline du cristal. Cependant des efforts de cristallogenèse sont encore à poursuivre, dans la mesure où l'insertion d'ions luminescents comme l'ion Yb^{3+} est très complexe et encore mal comprise. Néanmoins, à partir des cristaux de $BCBF\ CZ05$ (dont la composition de la charge est $Ba_{0,9}Sr_{0,1}Ca_{0,98}Yb_{0,01}Na_{0,01}BO_3F$) et $CZ04$ (dont la composition de la charge est $Ba_{0,9}Sr_{0,1}CaBO_3F$), des échantillons de qualité suffisante ont pu être extraits afin de caractériser les propriétés optiques linéaires et laser du $BCBF:Yb$.

Pour la nouvelle matrice $LGSB$, l'étude que nous avons menée par réaction à l'état solide a montré qu'un bain de composition $(La_{0,6}Gd_{0,4})_{1+x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$ avec $x \geq 0,2$ devrait permettre la croissance du composé $LGSB$ par la méthode Czochralski. Nos essais de cristallogenèse n'ont malheureusement pas été aussi concluants. La cause première est la difficulté à maîtriser les gradients thermiques en cours de tirage, qui sont responsables d'un décalage en composition. Néanmoins, à partir du cristal de $LGSB\ CZ02$ obtenu (composition initiale du bain de $(La_{0,5825}Gd_{0,3825}Yb_{0,035})_{1,3}(Sc_{0,988}Yb_{0,012})_{2,7}(BO_3)_4$ et vitesses de tirage de $0,4\ mm/h$), une lame présentant les orientations cristallographiques \vec{a} et \vec{c} a pu être extraite afin de procéder aux caractérisations spectroscopiques de l'ion Yb^{3+} . De plus, nos partenaires du SSQEL ont obtenus de beaux cristaux de $LGSB$ non dopés et dopés Yb^{3+} , à partir des compositions $(La_{0,54}Gd_{0,46})_{1,25}Sc_{2,75}(BO_3)_4$ et $(La_{0,54}Gd_{0,33}Yb_{0,13})_{1,25}Sc_{2,75}(BO_3)_4$, et avec des vitesses de tirage élevées ($2\ mm/h$). Un échantillon prismatique de $LGSB$ non dopé a pu être taillé afin de mesurer les indices de réfraction de ce cristal, et deux échantillons de $LGSB:Yb$ ont été polis à la qualité optique pour évaluer les performances lasers de la matrice $LGSB:Yb$.

Concernant la matrice $YCOB$, nous avons entrepris la croissance d'un cristal contenant très peu de dopants ($0,05\%$ d'ions Yb^{3+}), en vue d'étudier pour la première fois l'environnement local des ions Yb^{3+} dans cette matrice.

Bibliographie du Chapitre 2

- [1] D.A Keszler, A. Akella, K.I. Schaffers, T. Alekel, "New borate structures for NLO applications", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 329, pp 15-22, 1994.
- [2] K. Xu, "Nouveaux matériaux non linéaires pour la conception de dispositifs laser solides émettant dans l'ultra-violet et le vert", Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (PARIS VI), 2007.
- [3] G. Zhang, H. Liu, X. Wang, F. Fan, P. Fu, "Growth and characterization of nonlinear crystal $BaCaBO_3F$ ", *J. Cryst. Growth*, vol. 289, pp 188-191, 2006.
- [4] K. Xu, P. Loiseau, G. Aka, " $BaCaBO_3F$: A nonlinear optical crystal investigated for UV light generation", *J. Cryst. Growth*, vol. 311, pp 2508-2512, 2009.
- [5] R.K. Li, Q.D. Zeng, "Crystal growth, structure and phase transition of the nonlinear optical crystal $BaCaBO_3F$ ", *J. Cryst. Growth*, vol. 382, pp 47-51, 2013.
- [6] R.D. Shannon and C.T. Prewitt, "Effective ionic radii in oxides and fluorides," *Acta Crystallogr. Sect. B-structural Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. B25, pp 925-945, 1969.
- [7] K.I. Schaffers, L.D. DeLoach and S.A. Payne, "Crystal Growth, Frequency Doubling and Infrared Laser Performance of $Yb^{3+}:BaCaBO_3F$ " *IEEE J. of Quant. El.*, vol. 32, pp 741-748, 1996.
- [8] W. Zhao, W. Zhou, M. Song, G. Wang, J Du, H. Yu, J. Chen, "Polarized spectroscopic properties of a potential self-frequency doubling crystal, $Nd^{3+}:BaCaBO_3F$ ", *Optical Materials*, vol. 33, pp 647-654, 2011.
- [9] S. Rydberg and M. Engholm, "Charge transfer processes and ultraviolet induced absorption in $Yb:YAG$ single crystal laser materials", *J. Appl. Phys.*, vol. 113, pp 223510 1-6, 2013.
- [10] G. Aka, A. Kahn-Harari, F. Mougél, D. Vivien, F. Salin, P. Coquelin, P. Colin, D. Pelenc, J.P. Damelet, "Linear and nonlinear-optical properties of a new gadolinium calcium oxo-borate crystal $Ca_4GdO(BO_3)_3$ ", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 14, pp 2238-2247, 1997.
- [11] M.E. Glicksman, "Principle of Solidification: An Introduction to Modern Casting and crystal Growth Concepts", Springer Books, 2011.
- [12] G.H Gulliver, "The quantitative effect of rapid cooling upon the constitution of binary alloys", *Journal the Institute of Metals*, vol. 9, pp 120-154, 1913.
- [13] E. Scheil, *Z. Metalk.*, vol. 34, pp 70-74, 1942.
- [14] J.P. Garandet, J.J. Favier, D. camel, "Segregation Phenomena in crystal growth from the melt", *Handbook of Crystal Growth Vol.2 "Bulk Crystal Growth"*, North Holland, 1994.
- [15] J.A Burton, R.C. Prim, W.P. Schlichter, "The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt. Part I. Theoretical", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, pp 1987-1991, 1953
- [16] R. Castaing, "Electronprobe Microanalysis", *Adances in electronics and electron physics*, vol. XIII, pp 317-386, 1960
- [17] I.R. Magunov, S.V. Voevodskaya, A.P. Zhirnova, E.A. Zhikhareva, N.P Efrushina, *IZV. Akad. Nauk SSSR Inorganic Materials*, vol. 21, pp 1532-1539, 1985.

- [18] N.P.Ivonina, S.A.Kutovoi, V.V.Laptev, I.N.Simonova, "Synthesis and Investigations of RE-Sc-Borate Single Crystals", *Izv. Akad. Nauk. SSSR Inorganic materials*, vol. 27, pp.64-67, 1991.
- [19] J.P. Meyn, T. Jensen and G. Huber, "Spectroscopic Properties and Efficient Diode-Pumped Laser Operation of Neodymium-Doped Lanthanum Scandium Borate", *IEEE J. Quant. El.*, vol. 30, pp 913-917, 1994.
- [20] S.T. Durmanov, O.V. Kuzmin, G.M. Kuzmicheva, S.A. Kutovoi, A.A. Martynov, E.K. Nesynov, V.L. Panyutin, Y.P. Rudnistky, G.V. Smirnov, V.L. Hait, V.I. Chizhikov, "Binary rare-earth scandium borates for diode-pumped lasers", *Optical Materials*, vol. 18, pp 243-284, 2001.
- [21] G. Wang, H.G. Gallagher, T.P.J. Han, B. Henderson, "The growth and optical assessment of Cr³⁺-doped $RX(BO_3)_4$ crystals with $R = Y, Gd$; $X = Al, Sc$ ", *J. Cryst. Growth*, vol. 163, pp 272-278, 1996.
- [22] X. XU, N. Ye, " $Gd_xLa_{1-x}Sc_3(BO_3)_4$: A new nonlinear optical, crystal", *J. Cryst. Growth*, vol. 324, pp. 304-308, 2011.
- [23] N. Ye, J.L. Stone-Sundberg, M.A. Hruschka, G. Aka, W. Kong and D. Keszler, "Nonlinear Optical Crystal $Y_xLa_ySc_z(BO_3)_4$ ($x + y + z = 4$)", *Chem. Mater.*, vol. 17, pp 2687-2692, 2005.
- [24] W. LI, L. Huang, G. Zhang, N. Ye, "Growth and characterization of nonlinear optical crystal $Lu_{0.66}La_{0.95}Sc_{2.39}(BO_3)_4$ ", *J. Cryst. Growth*, vol. 307, pp 405-409.
- [25] E.L. Belokoneva, M.A. Simonov, A.V. Pashkova, T.I. Timchenko, N.V. Bolov, "Crystal structure of the high-temperature monoclinic modification of the borate $NdAl_3(BO_3)_4$ ", *Sov. Phys. Dokl.*, vol. 25 pp 948-950, 1980.
- [26] G.A. Peterson, D.A. Keszler, T.A. Reynolds, "Stoichiometric, trigonal huntite borate $CeSc_3(BO_3)_4$ ", *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 2, pp 101-106, 2000.
- [27] C. Kränkel, J. Johannsen, R. Peters, K. Petermann, G. Huber, "Continuous-wave high power laser operation and tunability of $Yb:LaSc_3(BO_3)_4$ in thin disk configuration", *Appl. Phys. B*, vol. 87, pp 217–220, 2007.
- [28] J.M. Dawes, P. Dekker, P. Burns, and J.A. Piper, "Self-Frequency-Doubling Ytterbium Lasers", *Optical Review*, vol. 12, pp 101–104, 2005
- [29] K. Petermann, D. Fagundes-Peters, J. Johannsen, M. Mond, V. Peters, J.J. Romero, S. Kutovoi, J. Speiser, A. Giesen, "Highly Yb -doped oxides for thin-disc lasers", *J. Cryst. Growth*, vol. 275, pp. 135-140, 2005.
- [30] Y. Fei, M.M.C. Chou, B.H.T. Chai, "Crystal growth and morphology of substituted gadolinium gallium garnet", *J. Cryst. Growth*, vol. 240, pp 185-189, 2002.
- [31] S. Ilas, "Élaboration et caractérisation de matériaux non linéaires pour la conception de dispositifs laser émettant dans l'ultraviolet", Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (PARIS VI), 2013.
- [32] R.A. Kumar, R. Dhanasekaran, "Flux growth of yttrium calcium oxy borate ($YCOB$) single crystals for nonlinear applications", *J. Cryst. Growth*, vol. 311, pp 541-543, 2009.
- [33] Y. Fei, B.H.T. Chai, C.A. Ebberts, Z.M. Liao, K.I. Schaeffers, P. Thelin, "Large-aperture $YCOB$ crystal growth for frequency conversion in the high average power laser system", *J. Cryst. Growth*, vol. 290, pp 301-306, 2006.

[34] X. Tu, Y. Zheng, K. Xiong, Y. Shi, E. Shi, "Crystal growth and characterization of 4 in. $YCa_4O(BO_3)_3$ crystal", *J. Cryst. Growth*, vol. 401, pp 160–163, 2014.

[35] D. Klimm, S. Ganschow, R. Bertram, J. Doerschel, V. Bermudez, A. Klos, "Phase separation during the melting of oxide borates $LnCa_4O(BO_3)_3$ ($Ln = Gd, Y$)", *Mat. Res. Bull.*, vol. 37, pp 1737-1747, 2002.

Chapitre 3

Sommaire du Chapitre 3

Chapitre 3 : Caractérisations physiques et spectroscopiques des matrices optiques non linéaires.	167
3.1 Introduction.....	167
3.2 Propriétés physiques et optiques linéaires.....	167
3.2.1 Propriétés physiques.....	167
3.2.1.1 Matrice <i>BCBF</i>	168
3.2.1.1.1 Coefficients d'expansion thermique.....	168
3.2.1.1.2 Transition de phase du premier ordre ou transition ordre désordre ?.....	172
3.2.1.1.3 Analyse Thermique Différentielle.....	172
3.2.1.1.4 Spectroscopie Raman.....	173
3.2.1.2 Coefficients d'expansion thermique dans la matrice <i>LGSB</i>	175
3.2.1.3 Coefficients d'expansion thermique dans la matrice <i>YCOB</i>	177
3.2.2 Détermination des indices de réfraction.....	178
3.2.3 Investigation des propriétés non linéaires.....	181
3.3 Propriétés spectroscopiques de l'ion Yb^{3+}	184
3.3.1 Environnement local de la terre rare sondée par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	184
3.3.1.1 Principe de la mesure RPE.....	184
3.3.1.2 Etude de la matrice <i>YCOB:Yb</i>	186
3.3.1.3 Etude de la matrice <i>BCBF: Sr; Yb</i>	193
3.3.2 Diagramme des niveaux d'énergie.....	199
3.3.2.1 Matrice <i>BCBF: Sr</i>	199
3.3.2.2 Matrice <i>LGSB</i>	202
3.3.2.3 Matrice <i>YCOB</i>	204
3.3.3 Sections efficaces.....	206
3.3.3.1 Absorption en lumière polarisée.....	206
3.3.3.1.1 Matrice <i>BCBF: Sr</i>	206
3.3.3.1.2 Matrice <i>LGSB</i>	207
3.3.3.1.3 Matrice <i>YCOB</i>	208
3.3.3.1.4 Comparaison des sections efficaces d'absorption.....	209
3.3.3.2 Emission en lumière polarisée.....	210
3.3.3.2.1 Matrice <i>BCBF: Sr</i>	210
3.3.3.2.2 Matrice <i>LGSB: Yb</i>	211

Sommaire du Chapitre 3

3.3.3.2.3	Matrice <i>YCOB:Yb</i>	213
3.3.3.2.4	Comparaison des sections efficaces d'émission.	213
3.3.3.3	Sections efficaces de gain.....	214
3.4	Emission laser infra-rouge.....	216
3.4.1	Comparaison des paramètres laser.....	216
3.4.2	Emission laser dans la matrice de <i>BCBF: Sr; Yb</i>	217
3.4.3	Emission laser dans la matrice de <i>LGSB: Yb</i>	222
3.4.3.1	Optimisation de la transmission du miroir de sortie.	223
3.4.3.2	Optimisation de la taille du faisceau de pompe.....	224
3.4.3.3	Performances laser des deux échantillons de <i>LGSB: Yb(13%at)</i>	225
3.4.4	Emission laser dans la matrice de <i>YCOB: Yb</i>	227
3.4.4.1.1	Optimisation de la transmission et du rayon de courbure du miroir de sortie.....	228
3.4.4.1.2	Optimisation de la taille du faisceau de pompe.	230
3.4.4.1.3	Comparaison des différents échantillons.....	231
3.4.5	Conclusion sur les tests d'émission laser infra-rouge.....	232
3.5	Expérience d'auto-doublage de fréquence dans la matrice de <i>YCOB: Yb</i>	233
3.6	Conversion de fréquence : Génération de Seconde Harmonique en type I à <i>1064nm</i>	235
3.6.1	Contexte.....	235
3.6.2	Recherche d'un optimum pour la GSH en type I à <i>1064nm</i>	237
3.7	Conclusion du Chapitre 3.	244
Bibliographie du Chapitre 3.....		246

Chapitre 3 : Caractérisations physiques et spectroscopiques des matrices optiques non linéaires.

3.1 Introduction.

Le troisième chapitre de ce manuscrit est consacré aux propriétés physiques et optiques des trois matrices optiques non linéaires précédemment élaborées.

Dans une première partie, nous commencerons par déterminer les coefficients d'expansion thermique des trois matrices étudiées. Puis nous nous intéressons aux propriétés optiques linéaires des trois matrices (indices de réfraction), qui nous serviront à modéliser les angles d'accord de phase pour la Génération de Seconde Harmonique (GSH) en type I.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude des propriétés spectroscopiques de l'ion ytterbium dans les trois matrices étudiées. L'environnement local des ions ytterbium sera sondé par la technique de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) à basse température sur des échantillons faiblement dopés de *YCOB* et de *BCBF*, et sera complétée par des mesures d'absorption et d'émission à basse température afin de déterminer le diagramme des niveaux d'énergie. Enfin, les sections efficaces d'absorption, d'émission et de gain serviront à comparer le potentiel de chacune des trois matrices vis à vis de la matrice de *YAB* qui représente à l'heure actuelle la meilleure matrice pour réaliser l'auto-doublage de fréquence dans des matériaux dopés ytterbium.

La troisième partie du manuscrit sera dédiée à la démonstration de l'effet laser dans les matrices de *BCBF:Yb* et de *LGSB:Yb*. Pour le *YCOB:Yb*, les tests laser entrepris auront pour but d'optimiser la cavité dans une configuration proche de celle utilisée pour les tests d'auto-doublage de fréquence.

La quatrième et dernière partie de ce chapitre sera quant à elle dédiée à la conversion de fréquence dans la matrice de *YCOB*. Tout d'abord, nous déterminerons les conditions d'accord de phase qui permettent de maximiser la GSH en type I, à partir de la mesure du rendement de conversion dans toutes les directions de l'espace. Enfin, nous essaierons d'améliorer les performances d'auto-doublage de fréquence pour le *YCOB:Yb*.

3.2 Propriétés physiques et optiques linéaires.

3.2.1 Propriétés physiques.

La connaissance des coefficients d'expansion thermique peut être utile en cristallogenèse dans la mesure où ils vont jouer un rôle sur les vitesses de refroidissement applicables. En effet, ces coefficients peuvent être à l'origine de plans de clivages ou de fractures si les échantillons ne sont pas refroidis suffisamment lentement.

De plus, lors de tests pour caractériser l'émission laser ou la conversion de fréquence, l'absorption optique du faisceau incident entraînera des gradients thermiques au sein du matériau. Dans le cas des cristaux inorganiques de la famille des borates, dont la conductivité thermique n'est pas très élevée¹, si les coefficients d'expansion thermique sont fortement anisotropes, les gradients thermiques engendrés par le faisceau incident pourraient conduire à des fractures.

Parmi les cristaux de la famille des borates, ceux de la famille des huntites (*YAB* notamment) possèdent la plus grande conductivité thermique (de l'ordre de $3 - 4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [1]). Les cristaux de la famille des oxoborates de calcium et de terre rare possèdent une conductivité thermique légèrement inférieure (de l'ordre de $2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour le *GdCOB* [2]).

Pour le *BCBF*, la conductivité thermique n'a pas été publiée, mais dans la mesure où la chaleur spécifique et la densité sont inférieures à celle du *GdCOB*, on peut attendre une conductivité thermique plus faible. En effet [3], on a la relation :

$$\kappa = \rho \cdot C_p \cdot D \quad \text{Eq. 3.1}$$

avec κ la conductivité thermique en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, ρ la densité en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, C_p la chaleur spécifique en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et D la diffusivité thermique en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Pour le *BCBF*, $C_p = 514 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $\rho \approx 4150 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Pour le *GdCOB*, $C_p = 650 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $\rho = 3700 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Ainsi même si la valeur de D n'est pas connue pour le *BCBF*, on peut attendre une conductivité thermique plus faible.

3.2.1.1 Matrice *BCBF*.

3.2.1.1.1 Coefficients d'expansion thermique.

Les coefficients d'expansion thermique de la matrice *BCBF* non dopée ont été déterminés par Xu dans [4] et sont reportés dans le Tableau 3.1 ci-dessous. Cependant d'après les travaux de R.K. Li et al. [5], une transition de phase aurait lieu pour le matériau vers 240°C , modifiant ainsi la structure et donc le diffractogramme. Cette transition de phase ferait intervenir uniquement certains groupements borates, qui sont inclinés hors du plan (*ab*) dans la structure basse température (*R3*), et complètement coplanaires pour la structure haute-température (*P62m*). Dans la mesure où la présence de pics supplémentaires de diffraction n'avait pas été observée par Xu, nous avons décidé de compléter l'étude de DRX en température pour différents composés, dont la nature des dopants est indiquée dans le Tableau 3.2.

Coefficient d'expansion thermique	$\alpha_a (K^{-1})$	$\alpha_c (K^{-1})$	$\alpha_v (K^{-1})$
	$1,22 \times 10^{-5}$	$2,39 \times 10^{-5}$	$4,88 \times 10^{-5}$

Tableau 3.1 : Coefficients d'expansion thermique mesurés pour la matrice *BCBF* par Xu [4].

Nature de l'échantillon	Non dopé Xu	CZ04	CZ05	CZ02
Dopage <i>Yb</i>	Non	Traces (0,05%)	~3%	~9%
Substitution <i>Sr</i>	Non	~2%	~2%	Non

Tableau 3.2 : Taux de dopage des différents échantillons mesurés par ICP-AES.

Nous avons alors enregistré les diffractogrammes sur poudre de ces échantillons par pas de 25°C entre la température ambiante et 525°C . Les paramètres de maille sont obtenus par affinement pour

¹ La conductivité thermique de nos échantillons n'a pas été mesurée car leurs dimensions ne sont pas suffisantes pour l'appareil à notre disposition (diamètre de 18 mm et épaisseur de 5 mm).

chaque diffractogramme en supposant le groupe d'espace $P\bar{6}2m^2$. Les résultats sont présentés à la Figure 3.1. Pour tous les échantillons, on observe effectivement une légère rupture de pente dans l'évolution des paramètres de maille c et a vers 275°C , en accord avec les travaux de [5]. Étant donné que la pente augmente dans le cas du paramètre de maille a , et qu'elle diminue pour le paramètre de maille c , l'évolution du volume V de la maille ne semble pas présenter de rupture de pente.

Néanmoins les diffractogrammes des différents échantillons ne sont pas identiques. En effet, à température ambiante, seuls les diffractogrammes du composé non dopé et du composé CZ04 (2%Sr-0,06%Yb) présentent des pics de diffraction supplémentaires qui sont relativement peu intenses (environ 2% de l'intensité maximale), et qui sont attribués à la sur-structure $R3$ d'après les auteurs de [5]. Ces pics supplémentaires disparaissent à partir de $T = 275^\circ\text{C}$, comme le montrent les diffractogrammes de la Figure 3.2. En revanche, pour les composés CZ05 (2%Sr-3%Yb) et CZ02 (9%Yb), ces pics supplémentaires ne sont pas visibles à température ambiante, et les diffractogrammes en température ne présentent pas de différence (excepté le décalage des pics vers les faibles valeurs de 2θ qui traduit l'augmentation des paramètres de maille avec la température).

Deux hypothèses sont alors possibles : l'ajout d'ions Yb^{3+} permettrait de stabiliser la structure « haute température » ($P\bar{6}2m$), ou bien entraînerait un désordre statistique qui aurait pour conséquence un élargissement de ces pics de sur-structure (les rendant ainsi indétectables). La première hypothèse semble cependant moins probable au vu des ruptures de pente dans l'évolution des paramètres de maille observées pour tous les échantillons (Figure 3.1).

La question est donc de savoir si la transition observée sur les thermogrammes (ATD et DSC) par les travaux des auteurs de [5] relève véritablement d'une transition de phase, ou s'il s'agit plutôt d'une transition ordre-désordre. Cette étude sera poursuivie dans la section 3.2.1.1.2 page 172. Les sections 3.3.1.3 page 193 et 3.3.2.1 page 199 seront consacrées à la détermination du groupe d'espace du matériau.

Le coefficient d'expansion thermique α_l dans la direction l est déterminé par la relation suivante :

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial T} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Ces coefficients en-dessous et au-dessus de 275°C sont alors reportés dans le Tableau 3.3. L'anisotropie de ces coefficients d'expansion thermique est du même ordre de grandeur pour tous les échantillons, et est comparable avec les valeurs publiées dans [4].

Echantillon		$\alpha_a (K^{-1})$	$\alpha_c (K^{-1})$	$\alpha_V (K^{-1})$
Non dopé	$T \leq 275^\circ\text{C}$	$1,04 \times 10^{-5}$	$2,70 \times 10^{-5}$	$4,77 \times 10^{-5}$
	$T \geq 275^\circ\text{C}$	$1,26 \times 10^{-5}$	$2,18 \times 10^{-5}$	$4,71 \times 10^{-5}$
CZ04 2%Sr-0,06%Yb	$T \leq 275^\circ\text{C}$	$1,10 \times 10^{-5}$	$2,75 \times 10^{-5}$	$4,82 \times 10^{-5}$
	$T \geq 275^\circ\text{C}$	$1,27 \times 10^{-5}$	$2,22 \times 10^{-5}$	$4,79 \times 10^{-5}$
CZ05 2%Sr-3%Sr	$T \leq 275^\circ\text{C}$	$1,18 \times 10^{-5}$	$2,42 \times 10^{-5}$	$4,79 \times 10^{-5}$
	$T \geq 275^\circ\text{C}$	$1,25 \times 10^{-5}$	$2,16 \times 10^{-5}$	$4,67 \times 10^{-5}$
CZ02 9%Yb	$T \leq 275^\circ\text{C}$	$1,13 \times 10^{-5}$	$2,36 \times 10^{-5}$	$4,64 \times 10^{-5}$
	$T \geq 275^\circ\text{C}$	$1,25 \times 10^{-5}$	$1,99 \times 10^{-5}$	$4,52 \times 10^{-5}$

Tableau 3.3 : Coefficients d'expansion thermique mesurés pour les différents échantillons en supposant un groupe d'espace $P\bar{6}2m$.

² Un essai d'affinement des paramètres de maille de la structure $R3$ proposée par [5] a été tenté pour les composés non dopé et CZ04 pour $T \leq 275^\circ\text{C}$. Cependant, l'évolution des paramètres de maille est chaotique, ce qui pourrait nous laisser penser que ce modèle structurale est à confirmer. Il est cependant possible que les diffractogrammes que nous avons enregistrés ne soient pas de qualité suffisante pour affiner correctement la structure $R3$, étant donné la très faible intensité des pics de diffraction de sur-structure.

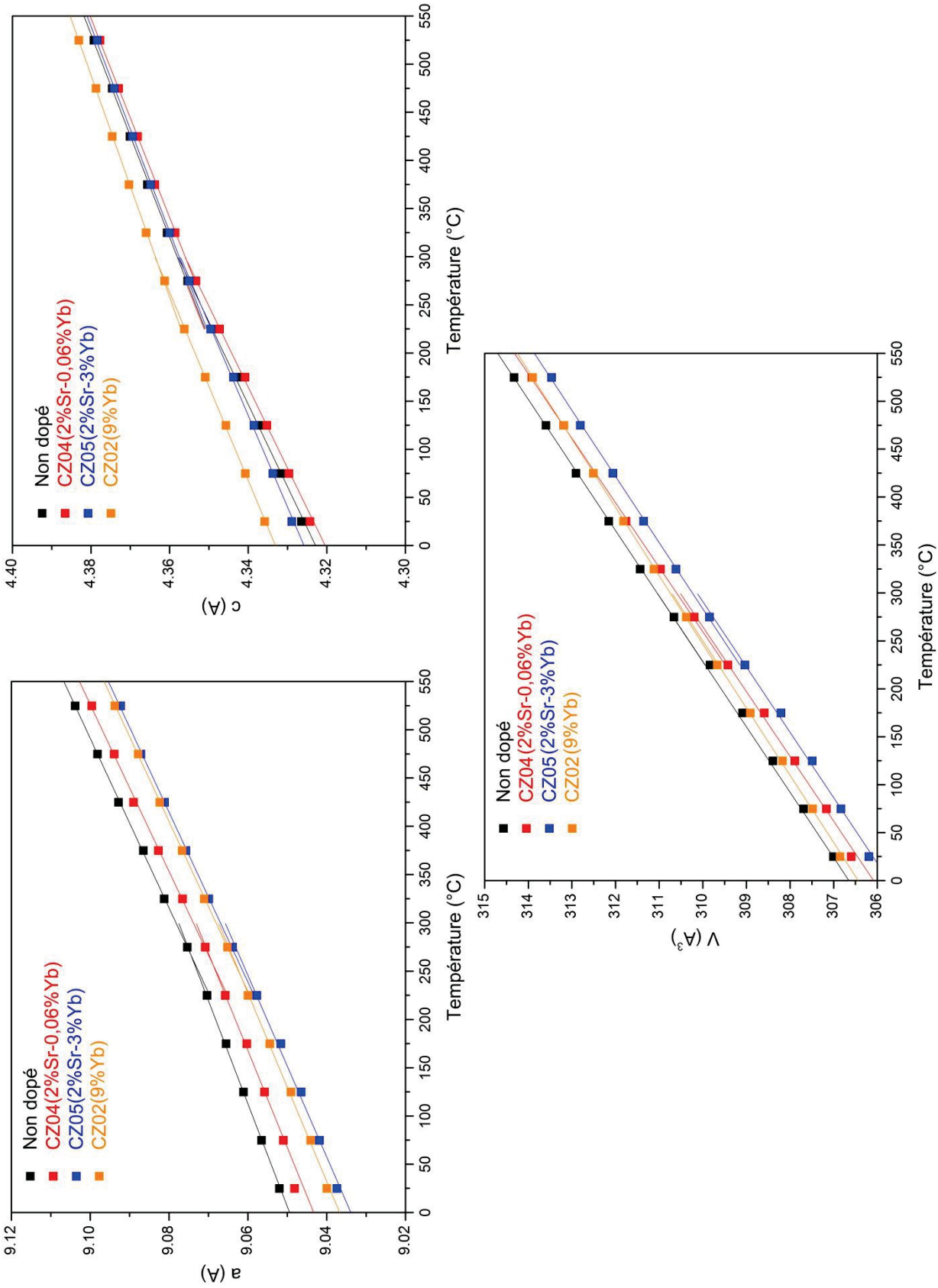


Figure 3.1 : Evolution des paramètres de maille avec la température pour les quatre échantillons de $BCBF$ en supposant un groupe d'espace $P6_2m$.

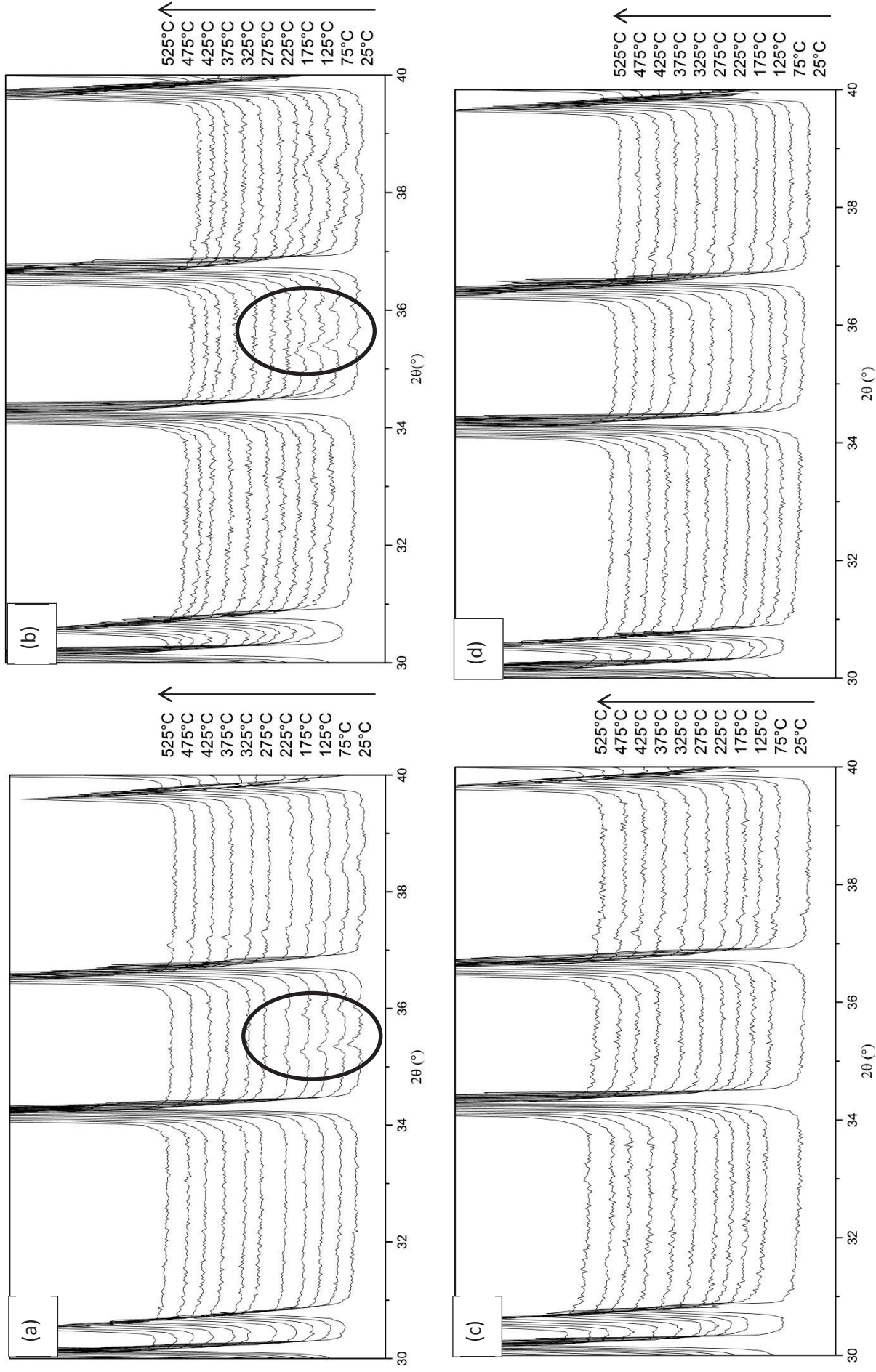


Figure 3.2 : Diffractogrammes en température pour les échantillons de *BCBF* non dopé (a), de *BCBF CZ04 2%Sr-0.06Yb%* (b), de *BCBF CZ05 2%Sr-3%Yb* (c) et de *BCBF CZ02 9%Yb* (d). Les pics liés à la possible sur-structure *R3* sont entourés sur les diffractogrammes (a) et (b).

3.2.1.1.2 Transition de phase du premier ordre ou transition ordre désordre ?

3.2.1.1.3 Analyse Thermique Différentielle.

Comme nous l'avons vu en section 3.2.1.1 page 168, les auteurs de [5] avancent l'hypothèse d'une transition de phase réversible du second ordre à 240°C dans la matrice de BCBF non dopée. Pour vérifier l'effet du dopage par les ions Yb^{3+} et l'effet de la substitution du baryum par du strontium, nous avons enregistré les thermogrammes par la technique ATD des quatre mêmes échantillons qu'en section 3.2.1.1³.

La Figure 3.3 reporte les thermogrammes lors de la montée et de la descente en température (rampe de 10 °C/min) de ces différents échantillons.

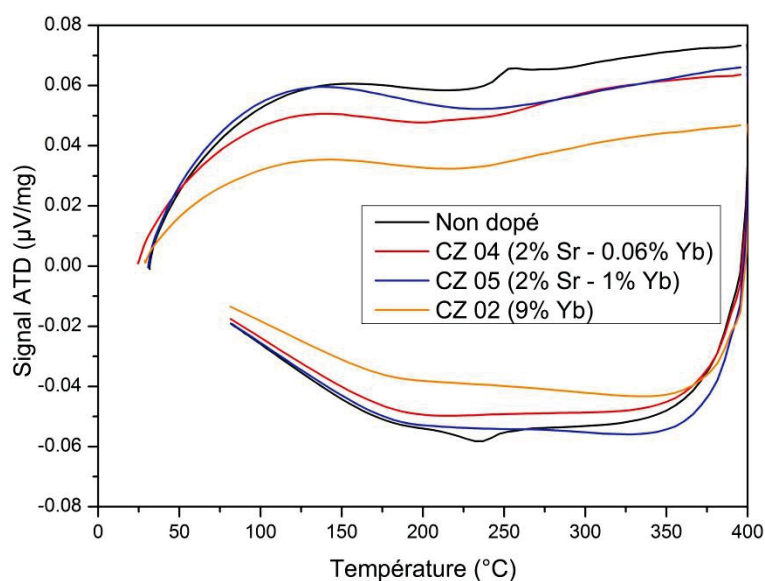


Figure 3.3 : Thermogrammes à la montée et à la descente (premier cycle ; rampes de température de 10 °C/min) pour quatre échantillons de BCBF.

D'après la Figure 3.3 ci-dessus, seul le composé non dopé présente un signal endothermique et exothermique autour de 250°C, similaire au signal observé par les auteurs de [5]. Le changement d'enthalpie associé à cette transition a été étudiée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), et mesurée à 50 J/mol, ce qui est environ 7 fois plus petit que la valeur reportée dans [5] (355 J/mol).

Les thermogrammes des composés CZ04 (2%Sr-0,06%Yb) et CZ05 (2%Sr-3%Yb) ne présentent pas de signaux particuliers. En revanche, le diffractogramme à température ambiante du composé CZ04 (2%Sr-0,06%Yb) présente des pics de sur-structure, alors que ces pics de diffraction sont absents sur le diffractogramme du composé CZ05 (2%Sr – 3%Yb). Il semblerait donc que la technique d'ATD ne soit pas suffisamment sensible⁴.

³ Les échantillons analysés par ATD et DRX sont très proches. Pour un cristal donné, un morceau issu de la phase du corps a été broyé jusqu'à l'état de poudre. Une partie de cette poudre a été utilisée pour enregistrer le diffractogramme, et une autre partie de la poudre a été utilisée pour enregistrer le thermogramme.

⁴ Afin d'augmenter la sensibilité de la mesure, de nouvelles mesures ont été réalisées sur les mêmes échantillons que précédemment, mais en augmentant les rampes de température à 20 °C/min et à 50 °C/min, et en réduisant la masse de produit dans les creusets ATD. Les thermogrammes ne présentent cependant pas de différences avec ceux de la Figure 3.3.

Les auteurs de [5] attribuant la transition de phase à un léger réarrangement des groupements borates (BO_3)³⁻ (le changement d'enthalpie associé à cette transition est très faible devant, par exemple, l'énergie nécessaire à la rupture de la liaison $Ca - O$, à savoir 402,1 kJ/mol [6]), la spectroscopie Raman pourrait être une technique mieux adaptée et suffisamment sensible pour observer des changements structuraux aussi fins.

3.2.1.1.4 Spectroscopie Raman.

Le principe de base de l'effet Raman est reporté à l'Annexe 6 page 282. Dans la mesure où les milieux étudiés sont anisotropes, aussi bien l'intensité que la fréquence des modes longitudinaux et transverses peuvent varier en fonction de l'orientation du cristal et de la polarisation du laser.

Une première série de spectres a été enregistrée sur des échantillons monocristallins orientés σ ($\vec{E} \perp \vec{c}$) provenant des cristaux de CZ02 (9%Yb), CZ04 (2%Sr-0,06%Yb) et CZ05 (2%Sr-3%Yb) (Tableau 3.2), ainsi que sur un échantillon non orienté de BCBF non dopé issu de [4]. Étant donné que la chaîne d'excitation ne comporte pas de polariseur⁵ et que la chaîne de détection ne comporte pas d'analyseur, les spectres de la Figure 3.4 ont été enregistrés en lumière « non polarisée ».

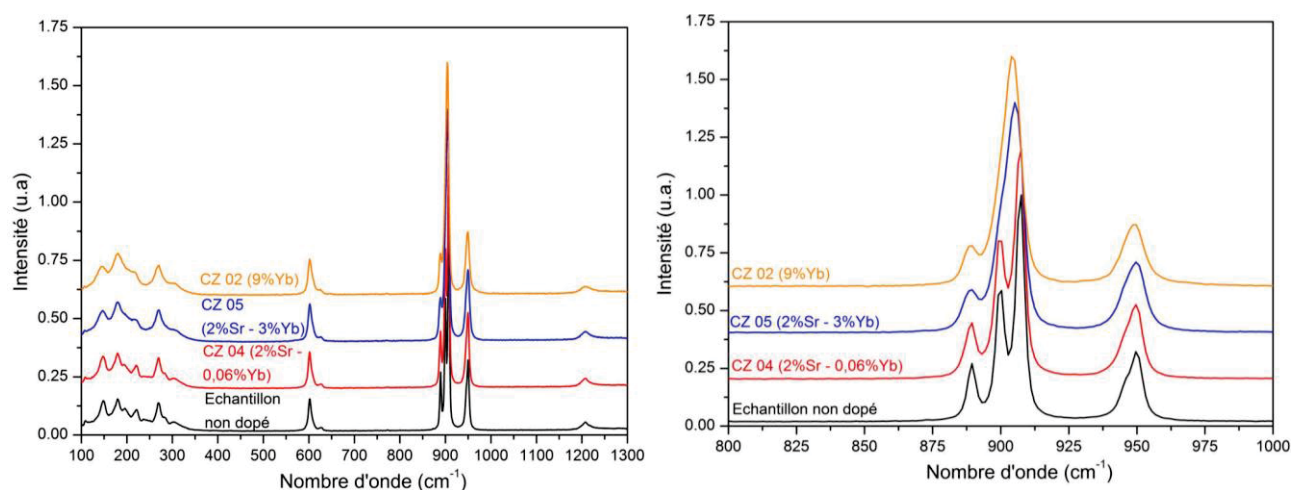


Figure 3.4 : Spectres Raman à température ambiante et en lumière non polarisée (gauche) pour quatre échantillons de BCBF monocristallin. Zoom dans la zone 800 – 1000 cm⁻¹ à droite.

Concernant le nombre de modes détectés, il est bien inférieur au nombre de modes actifs prévus par la théorie des groupes (27 si le groupe d'espace est $P\bar{6}2m$, et 567 si le groupe d'espace est $R3$; voir Annexe 6 page 282). Cela peut être dû à la résolution expérimentale de notre appareil (qui est d'environ 1 – 2 cm⁻¹) insuffisante pour résoudre l'ensemble des contributions des différents modes de vibration. Ainsi, le signal observé correspond peut être à une enveloppe constituée par différents modes de vibration qui possèdent des fréquences de phonon très proches.

Néanmoins, comme le montre le Tableau 3.4, la substitution du baryum par du strontium (CZ 04 2%Sr-0,06%Yb) tout comme le dopage de la matrice de BCBF par des ions Yb³⁺ (CZ 04 2%Sr-3%Yb et CZ 02 9%Yb) entraîne un élargissement des pics Raman par rapport à la matrice non dopée, traduisant sans doute un désordre plus important. Il ne semble cependant pas y avoir de changement

⁵ Le laser qui sert de source d'excitation est polarisé rectilignement. Néanmoins, les différentes optiques servant à rediriger le faisceau laser vers l'échantillon entraîne une dépolarisation. Ainsi le faisceau incident n'est pas totalement polarisé.

caractéristique du spectre Raman, ce qui nous laisse penser que la transition observée sur les thermogrammes du composé non dopé et non substitué relève plutôt d'une transition ordre-désordre.

Echantillon	Largeur à mi-hauteur (cm^{-1}) pour le signal centré à				
	$889cm^{-1}$	$900cm^{-1}$	$907cm^{-1}$	$946cm^{-1}$	$950cm^{-1}$
Non dopé	3,7	3,9	3,7	5,8	4,9
CZ 04 (2%Sr – 0,06%Yb)	4,7	5,0	4,2	7,5	5,1
CZ 05 (2%Sr – 3%Yb)	6,9	10,6 et 5,3		10,1	
CZ 02 (9%Yb)	7,0	11,8 et 6,3		10,8	

Tableau 3.4 : Largeur à mi-hauteur des différentes composantes pour les pics Raman observés à la Figure 3.4 droite.

Des expériences Raman en température et en polarisation sur des pièces orientées (σ et π) des échantillons CZ04 (2%Sr-0,06%Yb) et CZ05 (2%Sr-2%Yb) ont été réalisées en collaboration avec Alain Maillard du laboratoire MOPS à Metz. On remarque alors que l'ajout d'ytterbium dans la structure a le même effet qu'une augmentation de la température, à savoir un élargissement des pics (Figure 3.5 et comparaison avec la Figure 3.4 gauche). Cela pourrait donc signifier que la transition observée par les auteurs de [5] serait en fait du type ordre-désordre.

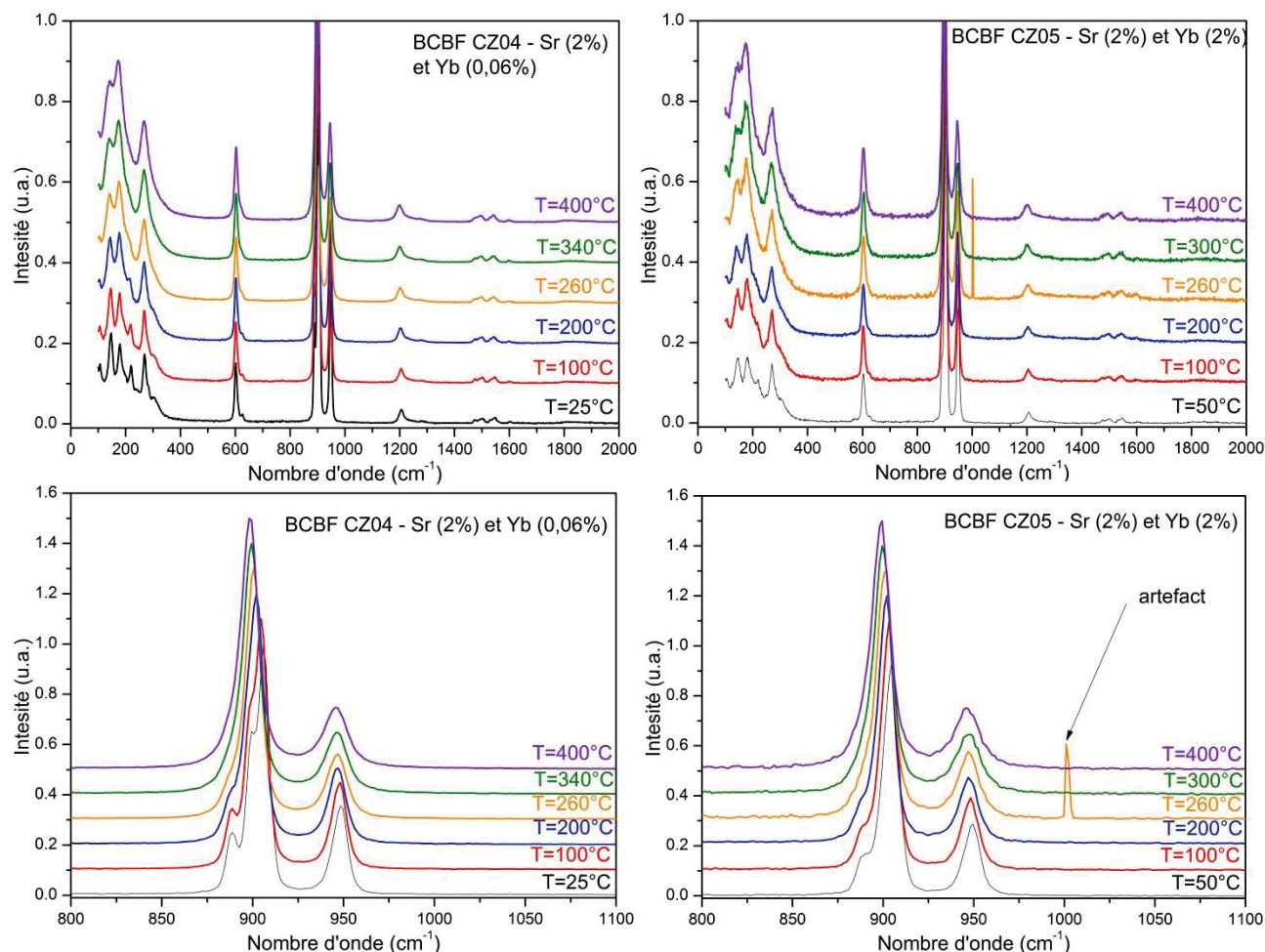


Figure 3.5 : Spectres Raman en température pour les cristaux de CZ04 (2%Sr-0,06%Yb) (gauche) et CZ05 (2%Sr-2%Yb) (droite). En haut spectre complet. En bas, zoom dans la région $800cm^{-1} - 1100cm^{-1}$.

De plus, les spectres Raman en température et en polarisation pour l'échantillon CZ04 (2%Sr-0,06%Yb) ne présentent pas de modification (apparition ou disparition de pics) qui pourraient être

assimilées à une transition de phase, alors que la diffraction des rayons X en température montre la disparition des raies de sur-structure $R3$ au-delà de 275°C . Cependant, le signal vers 1200cm^{-1} présente un décalage de la fréquence de phonon avec la température qui ne semble pas linéaire (Figure 3.6). Cette observation tendrait alors vers l'hypothèse d'une transformation de phase avancée dans [5] (évolution de la structure vers un état plus stable).

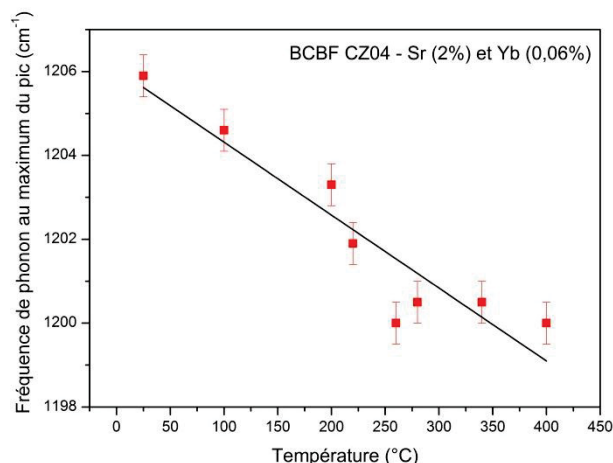


Figure 3.6 : Evolution de la fréquence de phonon au maximum du pic Raman situé à 1200cm^{-1} en fonction de la température dans l'échantillon de CZ04 (2%Sr-0,06%Yb).

Finalement, l'étude par spectroscopie Raman ne permet toujours pas de trancher définitivement quant à la nature de la transition (transition de phase ou transition ordre-désordre).

3.2.1.2 Coefficients d'expansion thermique dans la matrice *LGSB*.

Les coefficients d'expansion thermique de la matrice *LGSB* ou *LGSB:Yb* n'ont jamais été publiés dans la littérature. Dans la mesure où, pour les compositions étudiées dans ce manuscrit, le groupe d'espace du *LGSB:Yb* est $R32$, un bon point de comparaison est le $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (*YAB*) qui appartient aussi à la famille des huntites.

Les diffractogrammes sur poudre du composé CZ02 (*LGSB* dopé 5%Yb d'après les résultats d'analyse d'ICP-AES au Chapitre 2 section 2.3.3.3. page 152) ont été enregistrés par pas de 50°C entre la température ambiante et 750°C ⁶. Les résultats comparés à ceux publiés pour le *YAB* sont compilés dans le Tableau 3.5 et l'évolution des paramètres de maille est reportée dans la Figure 3.7.

Coefficient d'expansion thermique	α_a (K^{-1})	α_c (K^{-1})	α_v (K^{-1})
<i>LGSB:Yb</i> (5%)	$1,78 \times 10^{-6}$	$12,4 \times 10^{-6}$	$16,0 \times 10^{-6}$
<i>YAB:Yb</i> (10%) [7]	$1,2 \times 10^{-6}$	$8,5 \times 10^{-6}$	

Tableau 3.5 : Coefficients d'expansion thermique comparés pour les matrices *LGSB* et *YAB*.

Comparativement au *YAB*, les coefficients d'expansion thermique sont légèrement plus élevés, et tout aussi anisotropes (facteur 7 entre les directions c et a).

Les auteurs de [7] ont aussi montré que ces coefficients d'expansion thermique variaient relativement peu pour le *YAB* dans le cas d'un dopage par les ions ytterbium compris entre 1 et 10%at. Au-delà, l'anisotropie entre les directions \vec{a} et \vec{c} diminue, passant d'un rapport 7 à un rapport 4. On peut donc espérer réduire l'anisotropie de ces coefficients dans la matrice *LGSB* en augmentant le taux de dopage.

⁶ Au-delà de 800°C , le porte-échantillon utilisé s'oxyde de façon trop importante.

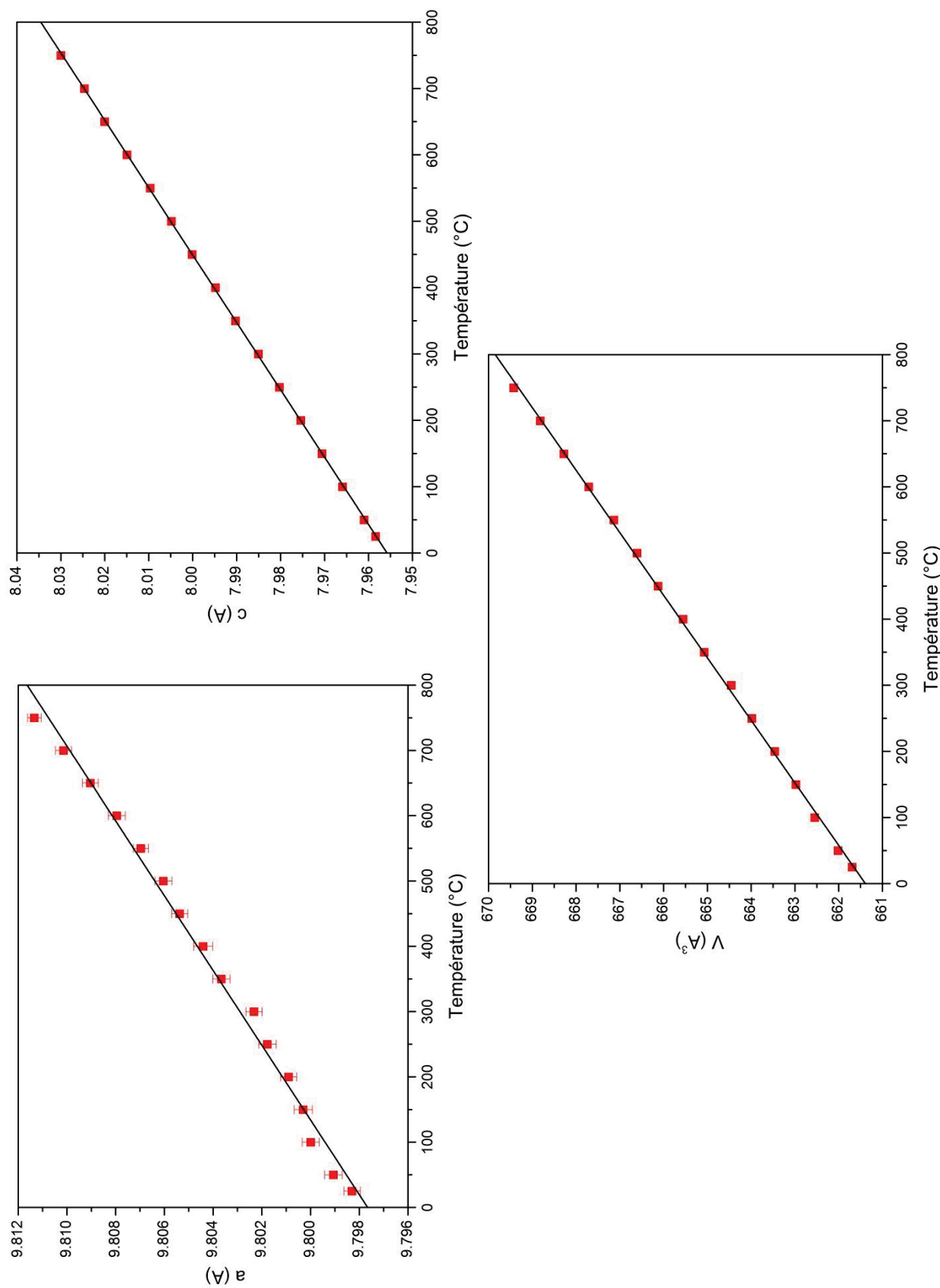


Figure 3.7 : Evolution des paramètres de maille avec la température pour le monocrystal *CZ02* broyé de *LGSB:Yb(5%)* pour le groupe d'espace *R32*.

3.2.1.3 Coefficients d'expansion thermique dans la matrice YCOB.

Les coefficients d'expansion thermique pour le YCOB ont été mesurés dans la littérature par différentes techniques : étude en température des diffractogrammes sur poudre [8], et dilatométrie sur monocristaux [9,28]. Les valeurs selon les directions cristallographiques \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont reportées dans le Tableau 3.6 ci-dessous, et les valeurs sont très proches. D'autres auteurs [10, 11, 12] ont publié les valeurs de ces coefficients non pas selon les directions cristallographiques, mais selon les axes principaux du repère diélectrique (Tableau 3.7) : les différents résultats selon les axes \vec{X} et \vec{Z} sont très proches, mais les valeurs selon la direction \vec{Y} présentent de fortes disparités⁷.

Coefficient d'expansion thermique	$\alpha_a (K^{-1})$	$\alpha_b (K^{-1})$	$\alpha_c (K^{-1})$	$\alpha_{ac} (K^{-1})$
YCOB [8]	$11,3 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-6}$	$14,4 \times 10^{-6}$	$10,4 \times 10^{-6}$
YCOB [9]	$9,9 \times 10^{-6}$	$8,2 \times 10^{-6}$	$12,8 \times 10^{-6}$	
YCOB [28]	$11,6 \times 10^{-6}$	$8,1 \times 10^{-6}$	$15,8 \times 10^{-6}$	

Tableau 3.6 : Coefficients d'expansion thermique publiés dans la littérature pour la matrice YCOB dans le repère cristallographique direct.

Coefficient d'expansion thermique	$\alpha_X (K^{-1})$	$\alpha_Y (K^{-1})$	$\alpha_Z (K^{-1})$
YCOB [10]	$12,6 \times 10^{-6}$	$4,1 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^{-6}$
YCOB [11]	12×10^{-6}	$2,6 \times 10^{-6}$	$6,2 \times 10^{-6}$
Yb:YCOB [12]	12×10^{-6}	$3,3 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$
Recalculé à partir de [8]	$14,9 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-6}$	$10,34 \times 10^{-6}$

Tableau 3.7 : Coefficients d'expansion thermique publiés dans la littérature pour la matrice YCOB dans le repère diélectrique.

Dans la mesure où le cristal étudié est anisotrope, le coefficient d'expansion thermique est en fait un tenseur de rang 2 qui peut s'écrire sous la forme [8] :

$$\alpha([hkl]) = (h \quad k \quad l) \cdot \begin{pmatrix} \alpha_a & 0 & \alpha_{ac} - \frac{(\alpha_a + \alpha_c)}{2} \\ 0 & \alpha_b & 0 \\ \alpha_{ac} - \frac{(\alpha_a + \alpha_c)}{2} & 0 & \alpha_c \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad \text{Eq. 3.3}$$

$$= \frac{h^2 \alpha_a + k^2 \alpha_b + l^2 \alpha_c + hl[2\alpha_{ac} - (\alpha_a + \alpha_c)]}{h^2 + k^2 + l^2}$$

Sachant que pour la matrice YCOB, nous avons $\vec{Y} = -\vec{b}$, $(\vec{a}, \vec{Z}) = 24,7^\circ$ et $(\vec{c}, \vec{X}) = 13,4^\circ$ [10] (voir Figure 3.8), on peut en déduire que la direction X est proche de la direction $[\bar{6}0 \ 0 \ 538]$ et que Z est proche de $[60 \ 0 \ 59]$ dans le réseau direct. On peut alors à partir des données de [8] recalculer les valeurs de α_X et α_Z et ainsi faire le lien entre les données des deux tableaux. On obtient des valeurs plus élevées par rapport à celles de la littérature.

⁷ La disparité des résultats observés pour la direction \vec{Y} est assez surprenante, étant donné que c'est une direction simple et qu'elle correspond à l'axe cristallographique \vec{b} qui est souvent à la direction de croissance. Néanmoins les données de la littérature ne commentent pas ces disparités.

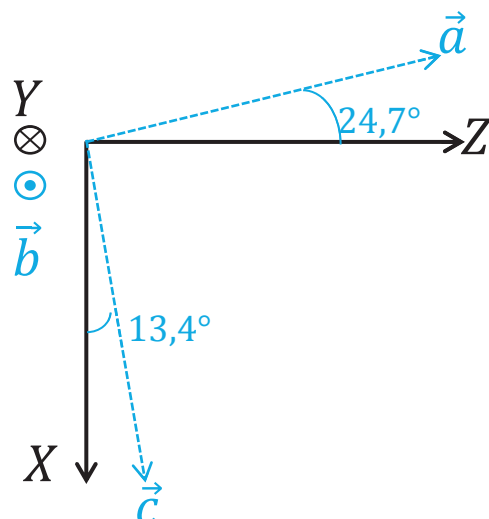


Figure 3.8 : Orientation des repères cristallographique et diélectrique dans la matrice de *YCOB*.

3.2.2 Détermination des indices de réfraction.

Les indices de réfraction pour le composé *BCBF* ont été publiés par Xu dans [4]. La dispersion des indices est reportée sur la Figure 3.10. Parmi les monocristaux de *BCBF:Yb* obtenus, aucun n'était de suffisamment grande dimension et/ou de suffisamment bonne qualité pour pouvoir y tailler un prisme. L'effet des ions Yb^{3+} sur les indices de réfraction n'a donc pas pu être évalué.

Les indices de réfraction d'un cristal de *YCOB:Yb*(13%) ont été mesurés par Xu dans [4] (Figure 3.10), et il a été vérifié expérimentalement que le dopage aux ions Yb^{3+} ne modifie pas les indices (voir Tableau 3.9).

Pour la mesure des indices du *LGSB*, nous avons utilisé deux prismes dont les caractéristiques sont détaillées Figure 3.9. Les deux prismes utilisés sont de taille millimétrique (arrêtes d'environ 6mm) et le cristal (a) présente une zone fissurée à un des coins du prisme. Néanmoins, il est de qualité suffisante pour pouvoir effectuer des mesures. Le prisme (a) est issu d'un cristal de *LGSB* non dopé obtenu par nos partenaires du SSQEL (voir Chapitre 2, section 2.3.3.1 page 139), et le prisme (b) d'une précédente collaboration avec la société Scientific Materials (voir Chapitre 2 section 2.3.2.1 page 130).

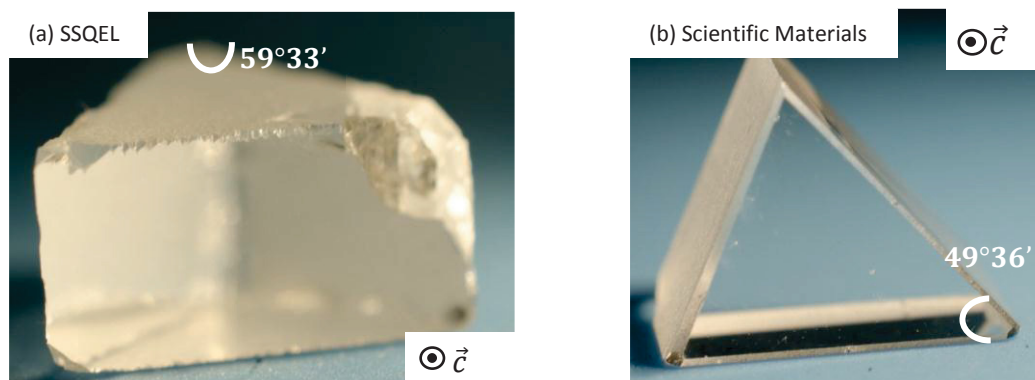


Figure 3.9 : Prismes de *LGSB* utilisés pour la détermination des indices de réfraction. (a) fourni par nos partenaires du SSQEL et (b) issu d'une précédente collaboration avec Scientific Materials.

Les mesures dans le domaine visible sont effectuées avec différentes lampes à décharge (*Hg, Cd, Zn, Na*), et les mesures dans l'UV ou l'IR sont réalisées à l'aide d'un laser *YAG:Nd* triplé en fréquence et couplé avec un OPO. L'indice de réfraction est déterminé par la technique du minimum de déviation (voir Annexe 5 page 279). Les résultats pour les deux prismes sont présentés en Figure 3.10. Les deux jeux de mesures donnent des résultats proches, avec un écart sur les valeurs d'indices de 10^{-3} environ.

Pour les différents échantillons, nous pouvons modéliser la dispersion des indices par la formule empirique de Sellmeier [13] :

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2 \quad \text{Eq. 3.4}$$

Les résultats des modélisations sont reportés dans les tableaux ci-dessous.

Coefficients	A	B	C	D
Indice ordinaire	2,71455	0,01871	0,0173	0,00528
Indice extraordinaire	2,55994	0,01599	0,01752	0,00528

Tableau 3.8 : Coefficients de Sellmeier pour le *BCBF* [4].

	<i>YCOB</i> : 13% <i>Yb</i> [4]				<i>YCOB</i> [28]			
Direction	A	B	C	D	A	B	C	D
<i>X</i>	2,7675	0,0205	0,0200	0,00603	2,7663	0,02076	0,01757	0,00553
<i>Y</i>	2,8790	0,02112	0,02329	0,01158	2,8724	0,02281	0,01634	0,00906
<i>Z</i>	2,9147	0,02225	0,02214	0,01375	2,9122	0,02222	0,01930	0,01355

Tableau 3.9 : Coefficients de Sellmeier pour le *YCOB: Yb* [4] et le *YCOB* [28].

	<i>LGSB</i> prisme (a) SSQEL				<i>LGSB</i> prisme (b) Scientific Materials			
Direction	A	B	C	D	A	B	C	D
Indice ordinaire	3,317 ± 0,003	0,0320 ± 0,0009	0,014 ± 0,0025	0,024 ± 0,002	3,323 ± 0,003	0,0318 ± 0,0009	0,015 ± 0,0025	0,020 ± 0,002
Indice extraordinaire	3,027 ± 0,003	0,0267 ± 0,009	0,011 ± 0,003	0,009 ± 0,002	3,035 ± 0,003	0,0255 ± 0,009	0,015 ± 0,003	0,008 ± 0,002

Tableau 3.10 : Coefficients de Sellmeier pour les deux prismes de *LGSB*.

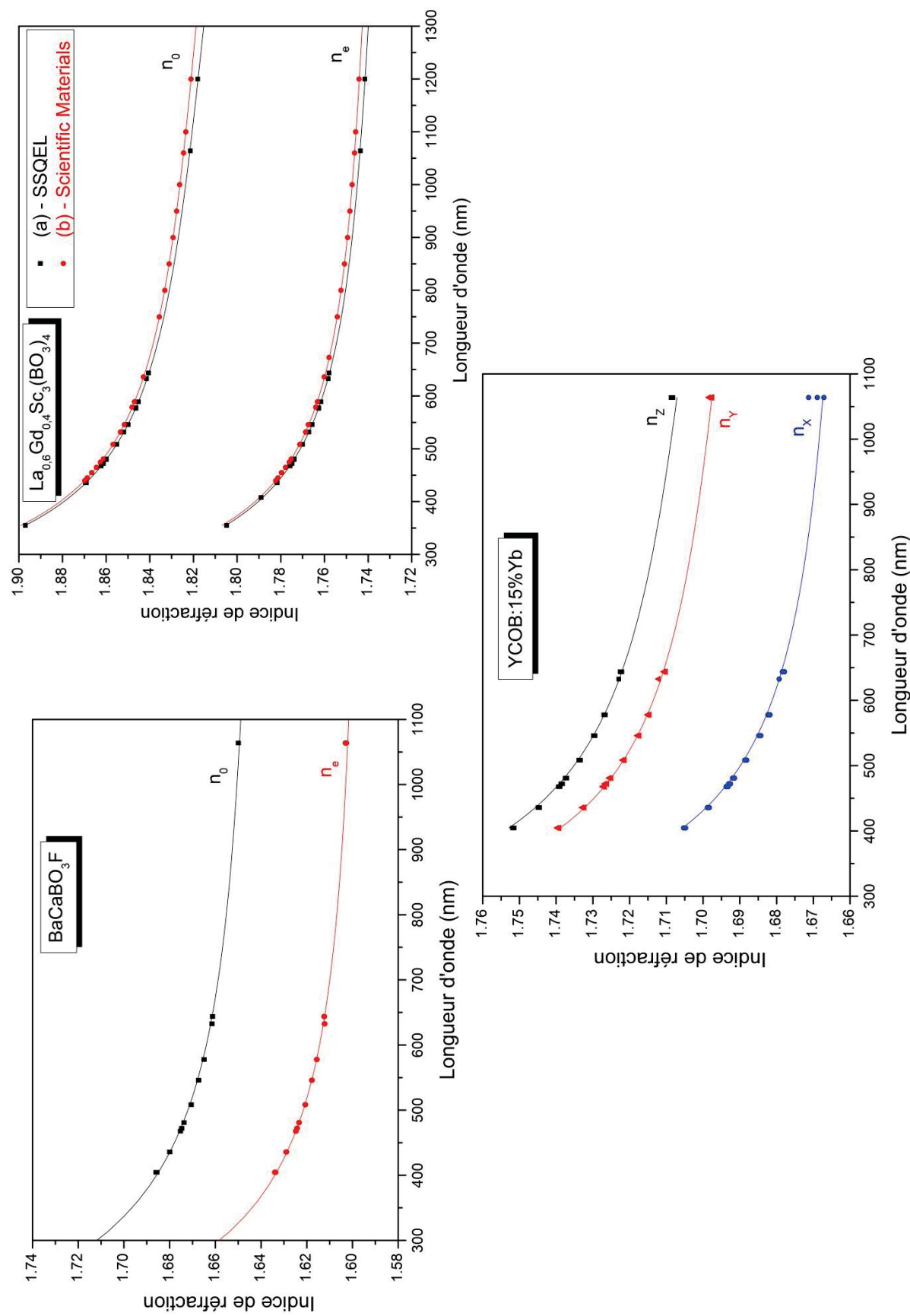


Figure 3.10 : Dispersion des indices de réfraction pour les trois matrices étudiées. Les données pour le *BCBF* et le *YCOB* sont tirées de [4].

3.2.3 Investigation des propriétés non linéaires.

À partir de la courbe de dispersion des indices de réfraction, il est possible de déterminer les angles d'accord de phase qui permettent de réaliser un phénomène non linéaire de conversion de fréquence. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'auto-doublage de fréquence, et il est donc important de connaître les angles qui permettent la Génération de Seconde Harmonique (GSH) en type I. Les formules permettant de calculer les angles d'accord de phase sont données dans l'Annexe 2 (page 263), et les courbes d'accord de phase sont reportées à la Figure 3.11.

Même si les valeurs d'indices modélisées par les équations de Sellmeier pour les deux prismes de *LGSB* sont proches, les courbes d'accord de phase montrent clairement une tendance différente pour l'infra-rouge lointain. Cela est dû au manque de données expérimentales dans cette zone de longueur d'onde. Ainsi, les angles d'accord de phase ne sont valables que dans la zone d'interpolation des indices de réfraction, et les valeurs extrapolées sont soumises à une erreur conséquente. Dans le domaine de longueur d'onde $[575nm; 1100nm]$, les valeurs d'angles d'accord de phase pour la GSH de type I entre les deux prismes ne diffèrent que d' 1° au maximum.

La plus basse longueur d'onde fondamentale permettant la GSH en type I est de $575nm$ pour le *LGSB*, de $622nm$ pour le *BCBF* et de $723nm$ pour le *YCOB*. En effet, la biréfringence est plus importante pour le *LGSB* ($\Delta n = 0,071$ à $1064nm$) que pour les matrices de *BCBF* et de *YCOB* (respectivement $0,047$ et $0,042$). On peut vérifier à partir des courbes de la Figure 3.11 que ces trois matrices permettent bien la GSH en type I autour de $1\mu m$.

Le coefficient non linéaire effectif (d_{eff}) est un indicateur de l'efficacité de la conversion de fréquence. Il dépend de la direction d'accord de phase et du tenseur de susceptibilité non linéaire d_{il} et donc de la structure cristalline. Les tenseurs de susceptibilité non linéaires pour les trois matrices sont présentés ci-après :

$$BCBF (\bar{6}2m) \quad d_{il} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,33 \\ 0,33 & -0,33 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 3.5}$$

$$BCBF (3) \quad d_{il} = \begin{bmatrix} -0,050 & 0,050 & 0 & 0 & 0,08 & 0,437 \\ 0,437 & -0,437 & 0 & 0,08 & 0 & 0,050 \\ 0,08 & 0,08 & 0,016 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 3.6}$$

$$LGSB (32) \quad d_{il} = \begin{bmatrix} 2,1 & -2,1 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2,1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 3.7}$$

$$YCOB (m) \quad d_{il} = \begin{bmatrix} 0,155 & 0,24 & -0,59 & 0 & -0,30 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1,62 & 0 & 0,24 \\ -0,30 & 1,62 & -1,20 & 0 & -0,59 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 3.8}$$

Pour le *YCOB*, il existe une grande disparité dans l'évaluation de ce tenseur [14, 15, 16, 17, 18]. Nous reportons ci-après le tenseur des auteurs de [14], où tous les éléments ont été mesurés via la technique des faisceaux séparés [19].

Pour le *BCBF*, il existe deux jeux de valeur publiés selon la classe cristalline : pour la classe 3, ce tenseur a été calculé théoriquement [5], tandis que pour la classe $\bar{6}2m$ il a été déduit à partir de la mesure

du d_{eff} dans la configuration de GSH à $1064nm$ [29]. Le tenseur d_{il} pour la classe 3 présente plus de coefficients non nuls que pour la classe $\bar{6}2m$, mais en valeur absolue, ils sont très petits. Ainsi la principale contribution au d_{eff} vient du coefficient d_{22} pour les deux classes cristallines. La valeur attendue de ce coefficient d_{22} est plus élevée pour la classe 3 ($0,437 pm/V$) que pour la classe $\bar{6}2m$ ($0,33 pm/V$) en raison de l'orientation des différents groupements borates. En effet, le modèle simple $P\bar{6}2m$ prévoit des groupements borates tous coplanaires, mais pointant dans des directions différentes : deux tiers dans une direction et l'autre tiers dans la direction opposée. En revanche, dans la structure $R3$, les groupements borates pointant dans la direction opposée aux autres deux tiers ne sont pas coplanaires, mais légèrement inclinés vers le plan (ab) : leur effet « délétère » est ainsi réduit.

Le tenseur de susceptibilité du $LGSB$ n'a pas été déterminé précisément. Les auteurs de [20] ont comparé ce cristal avec un cristal de YAB , et ont observé une efficacité de conversion 1,35 fois plus élevée, ce qui conduit à un d_{eff} 1,16 fois plus élevé, et donc une estimation du coefficient d_{11} de $2,1 pm/V$ (en se basant sur la valeur publiée de $1,8 pm/V$ pour le YAB [21]). Afin de confirmer ce résultat, des mesures (par la technique des franges de Maker par exemple) pourraient être réalisées. Le coefficient d_{14} n'est pas connu, mais sa détermination n'est pas nécessaire car il ne participe pas à l'expression du d_{eff} pour la GSH de type I (voir formules en Annexe 2 page 263).

A partir des formules données en [22] et regroupées à l'Annexe 2, on peut exprimer le coefficient non linéaire effectif pour la GSH de type I et calculer le coefficient non linéaire effectif attendu. Les données sont reportées dans le Tableau 3.11.

Matrice	$BCBF (P\bar{6}2m)$	$BCBF (R3)$	$LGSB$ prisme (a)	$LGSB$ prisme (b)	$YCOB$
Longueur d'onde	1030nm		1040nm		1090nm - Plan XZ
Formule pour d_{eff}	$-d_{22} \cos(\theta) \sin(3\varphi)$	$d_{15} \sin(\theta) + \cos(\theta) [d_{11} \cos(3\varphi) - d_{22} \sin(3\varphi)]$	$d_{11} \cos(\theta) \cos(3\varphi)$		$d_{12} \cos(\theta) - d_{32} \sin(\theta)$
Angle d'accord de phase (θ, φ)	(38°; 30°)		(36,4°; 60°)	(35,5°; 60°)	(31,9°; 180°)
Tolérance angulaire $\Delta\theta.L$ ou $\Delta\varphi.L$ (°.cm)	0,060		0,036		0,047
Angle de walk-off ρ (°)	1,60		2,4	2,3	1,3
$ d_{eff} $ (pm/V)	0,26	0,39	1,69	1,68	0,99

Tableau 3.11 : Propriétés non linéaires attendues pour la GSH de type I des trois matrices étudiées, sur la base des calculs d'indices de réfraction et du tenseur de susceptibilité non linéaire.

Les matrices de $LGSB$ et de $YCOB$ (dans le plan ZX) possèdent un plus grand coefficient d_{eff} , mais des valeurs d'angles de walk-off plus importantes que la matrice $BCBF$. De plus, la matrice de $BCBF$ présente une tolérance angulaire plus importante que les deux autres matrices, mais néanmoins assez faible comparée au LBO par exemple (0,19°).

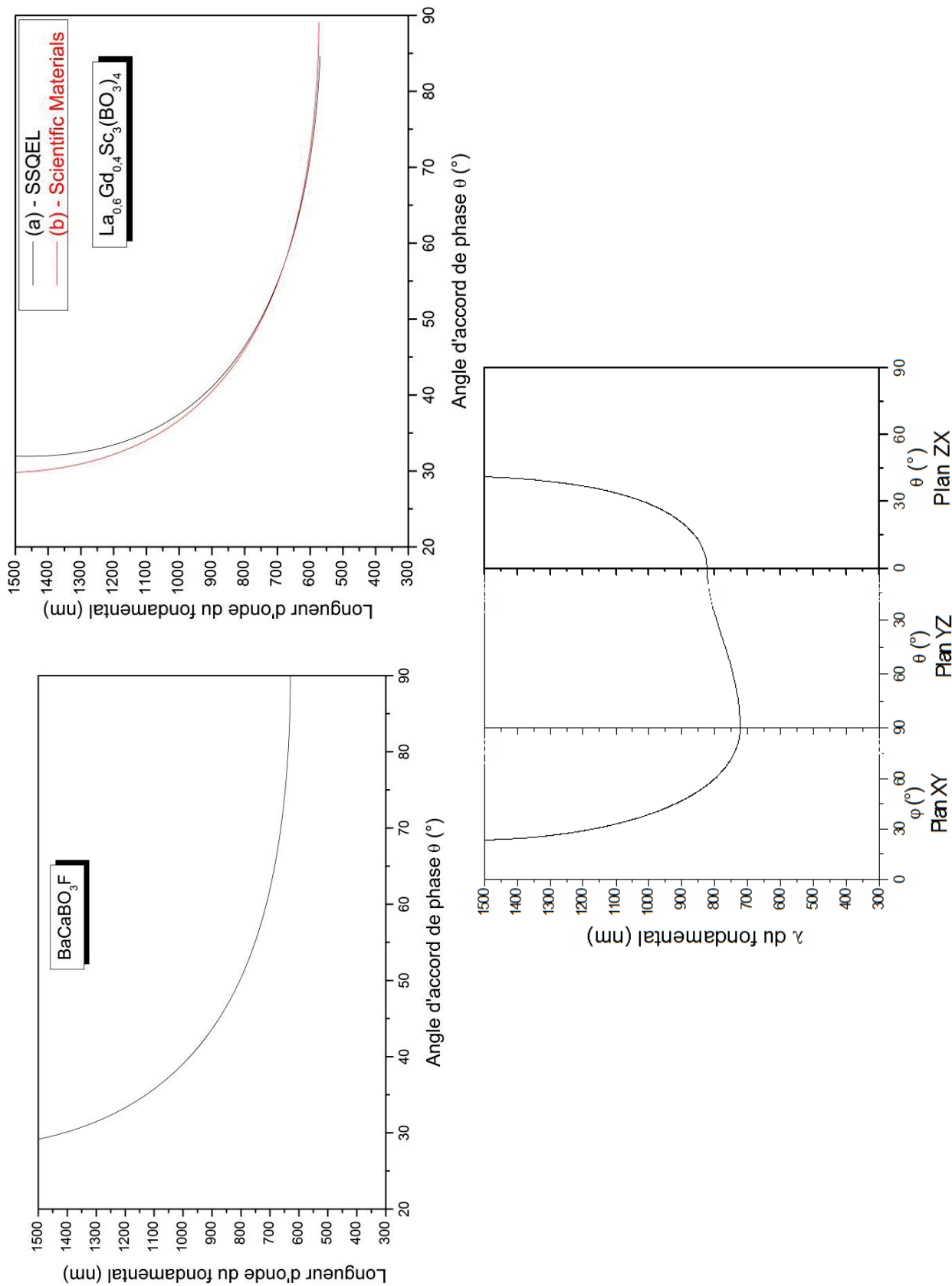


Figure 3.11 : Courbes d'accord de phase pour la GSH de type I pour les trois matrices étudiées.

3.3 Propriétés spectroscopiques de l'ion Yb^{3+} .

3.3.1 Environnement local de la terre rare sondée par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

3.3.1.1 Principe de la mesure RPE.

La RPE est une technique spectroscopique dans laquelle un rayonnement micro-onde (fréquence de l'ordre de 9,56 GHz dans notre cas) est absorbé par des ions paramagnétiques, c'est-à-dire possédant un spin non nul.

Pour un système possédant un seul électron non apparié, le spin électronique est de $S = 1/2$. Soumis à un champ magnétique d'amplitude B_0 , les deux états à $m_s = \pm 1/2$ vont voir leur dégénérescence levée, et l'écart en énergie de ces deux états en l'absence de couplage hyperfin est donné par la relation :

$$\Delta E = g\beta B_0 \quad \text{Eq. 3.9}$$

avec g le facteur de Landé de l'électron et β le magnéton de Bohr ($\beta = 9,27 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2$). Comme pour toutes les techniques spectroscopiques, il existe des règles de sélection pour observer une transition : il faut avoir $\Delta m_s = \pm 1$ et $\Delta m_l = 0$ (avec m_l la projection du spin nucléaire).

Dans la mesure où les transitions observées en RPE sont de l'ordre de grandeur du cm^{-1} , seul le doublet de Kramers de plus basse énergie des ions lanthanide sera étudié à basse température (les différents doublets de Kramers étant séparés de plusieurs centaines de cm^{-1}). Dans le cas des ions Yb^{3+} , il s'agit donc du doublet de plus basse énergie du niveau $^2F_{7/2}$, qui pourra être considéré comme un système de spin effectif égal à $1/2$.

Le facteur g de l'électron dépend de l'environnement dans lequel se trouve l'ion de terre rare et reflète donc l'anisotropie du site dans lequel il est placé. Ce facteur g peut donc s'écrire sous la forme d'un tenseur que l'on note :

$$\hat{g} = \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 3.10}$$

L'orientation des axes principaux⁸ (g_x, g_y, g_z) du tenseur g est *a priori* quelconque par rapport au repère diélectrique du système, mais dépend de la symétrie ponctuel du site occupé par l'ion Yb^{3+} dans notre cas. Pour connaître les valeurs principales du tenseur g , on peut étudier les variations angulaires du champ magnétique dans plusieurs plans, en fonction de la symétrie du cristal. Les mesures effectuées ci-après sont réalisées à 10K, et l'échantillon orienté est placé au centre de la cavité RPE sur un support goniométrique que l'on fait tourner de 180° par pas de 2° . Pour chaque pas, un spectre RPE est enregistré (Figure 3.12 d'après [23]).

⁸ Les axes principaux correspondent en fait aux axes propres qui permettent de diagonaliser la matrice Eq. 3.10.

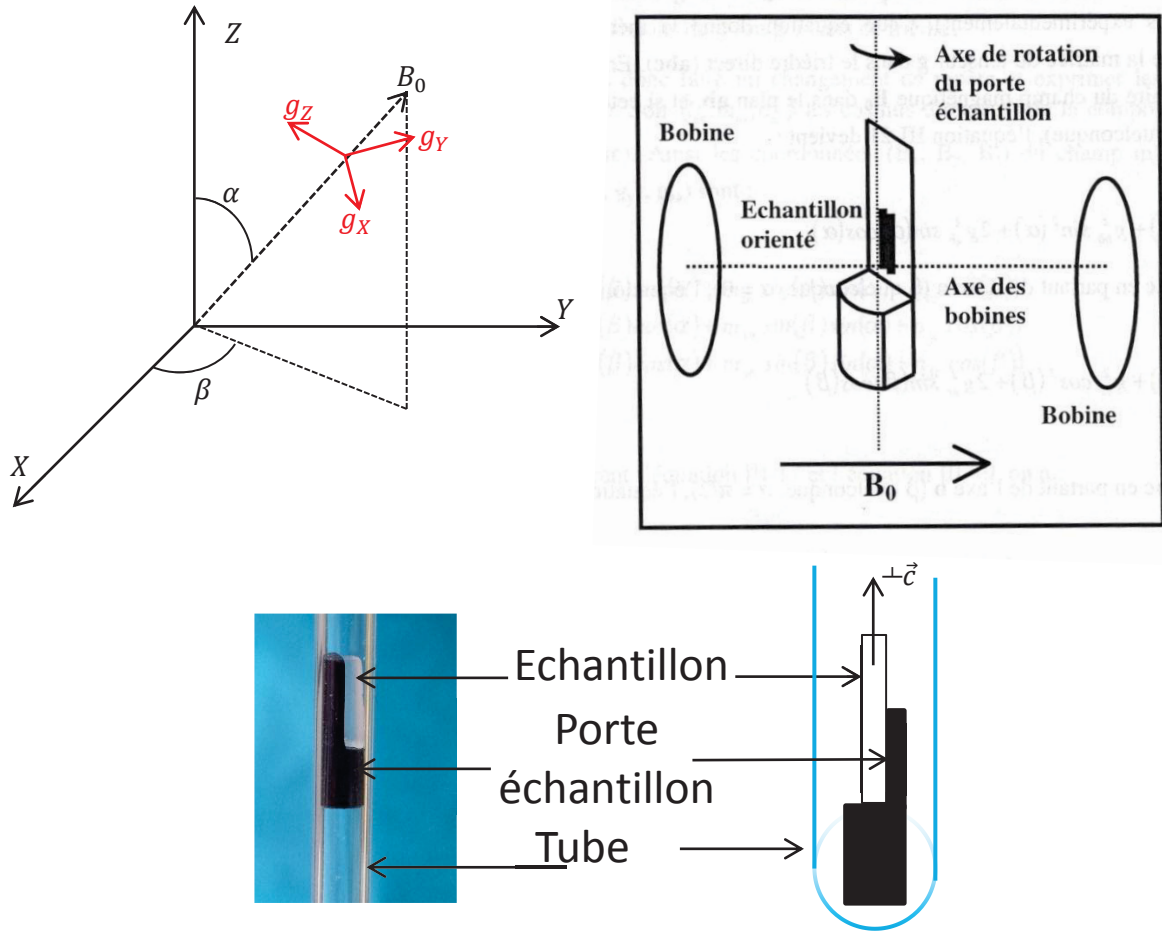


Figure 3.12 : Orientation du tenseur g et du champ magnétique B_0 par rapport au repère diélectrique (X, Y, Z) (gauche) et dispositif expérimental concernant les variations angulaires du champ magnétique pour l'étude du facteur g (droite) [23].

Dans le cas de l'ion Yb^{3+} , il existe deux isotopes qui présente un spin nucléaire non nul : ^{171}Yb de spin nucléaire $1/2$, de facteur nucléaire $g_n = 0,9885$ et abondant à 14,4% ; ^{173}Yb de spin nucléaire $5/2$, de facteur nucléaire $g_n = -0,27195$ et abondant à 16,2%. Ainsi on s'attend à observer, pour chaque site, un total 9 raies⁹ comme indiqué sur la Figure 3.13. L'espacement entre les différentes raies des structures hyperfines doit vérifier la relation suivante :

$$\frac{A_{173Yb}}{A_{171Yb}} = \left| \frac{g_n, A_{173Yb}}{g_n, A_{171Yb}} \right| \approx 0,27 \quad \text{Eq. 3.11}$$

⁹ On a $2I + 1 = 2$ raies pour l'isotope 171 et $2I + 1 = 6$ raies pour l'isotope 173. En plus de ces 8 raies, on observera une raie centrale attribuée aux isotopes de l'ytterbium possédant un spin nucléaire nul : ^{168}Yb (abondance naturelle de 0,13%) ; ^{170}Yb (abondance naturelle de 3,04%) ; ^{172}Yb (abondance naturelle de 21,8%) ; ^{174}Yb (abondance naturelle de 31,4%) ; ^{176}Yb (abondance naturelle de 12,8%).

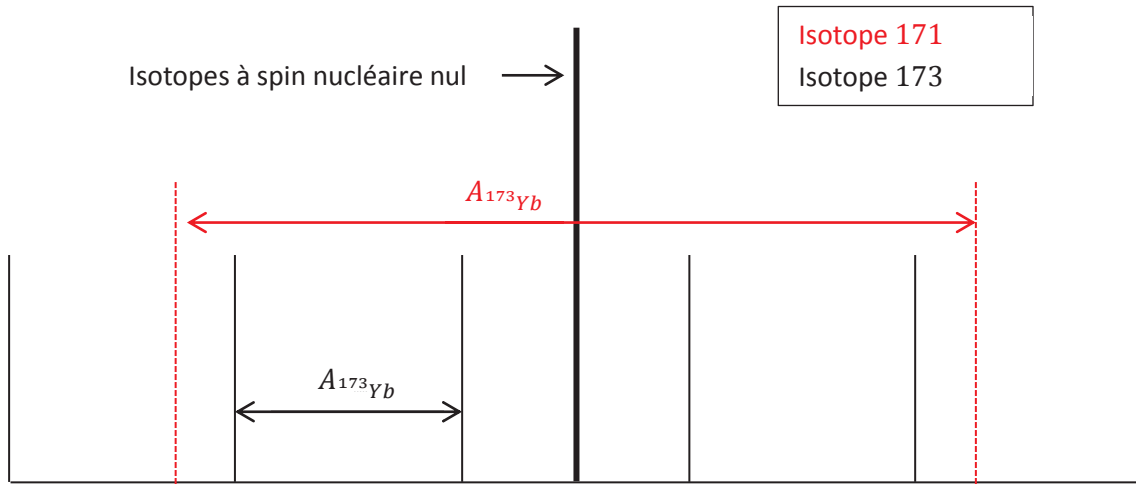


Figure 3.13 : Signaux RPE attendus pour un ion Yb^{3+} isolé dans une matrice.

Le facteur g pour les isotopes à spin nucléaire nul est mesuré à partir du spectre RPE selon la formule :

$$g = \frac{0,714484\nu}{B_0} \quad \text{Eq. 3.12}$$

avec ν la fréquence en MHz et B_0 le champ en Gauss.

3.3.1.2 Etude de la matrice $YCOB:Yb$.

À partir du cristal $YCOB:Yb$ (0,05%) CZ01 élaboré par la méthode Czochralski, trois échantillons ont été orientés et découpés selon les axes diélectriques X , Y , et Z . Nous avons enregistré les variations angulaires dans les plans ZX et YX .

Un graphique 2D regroupant l'ensemble des spectres RPE enregistrés dans le plan YX est reporté à la Figure 3.14. On y observe 3 variations angulaires, et donc *a priori* 3 environnements pour l'ion Yb^{3+} . On peut repérer la position de la raie centrale pour chacun de ces environnements et en tracer l'évolution en fonction de l'angle de rotation de l'échantillon dans la cavité, directement relié à l'angle que fait le champ magnétique B_0 dans un plan du repère diélectrique (Figure 3.15). On remarque alors que les courbes des environnements 2 et 3 présentent une variation angulaire identique, c'est-à-dire présentant les mêmes extremums, mais décalée d'environ 120° . En revanche, la variation angulaire pour l'environnement 1 est différente.

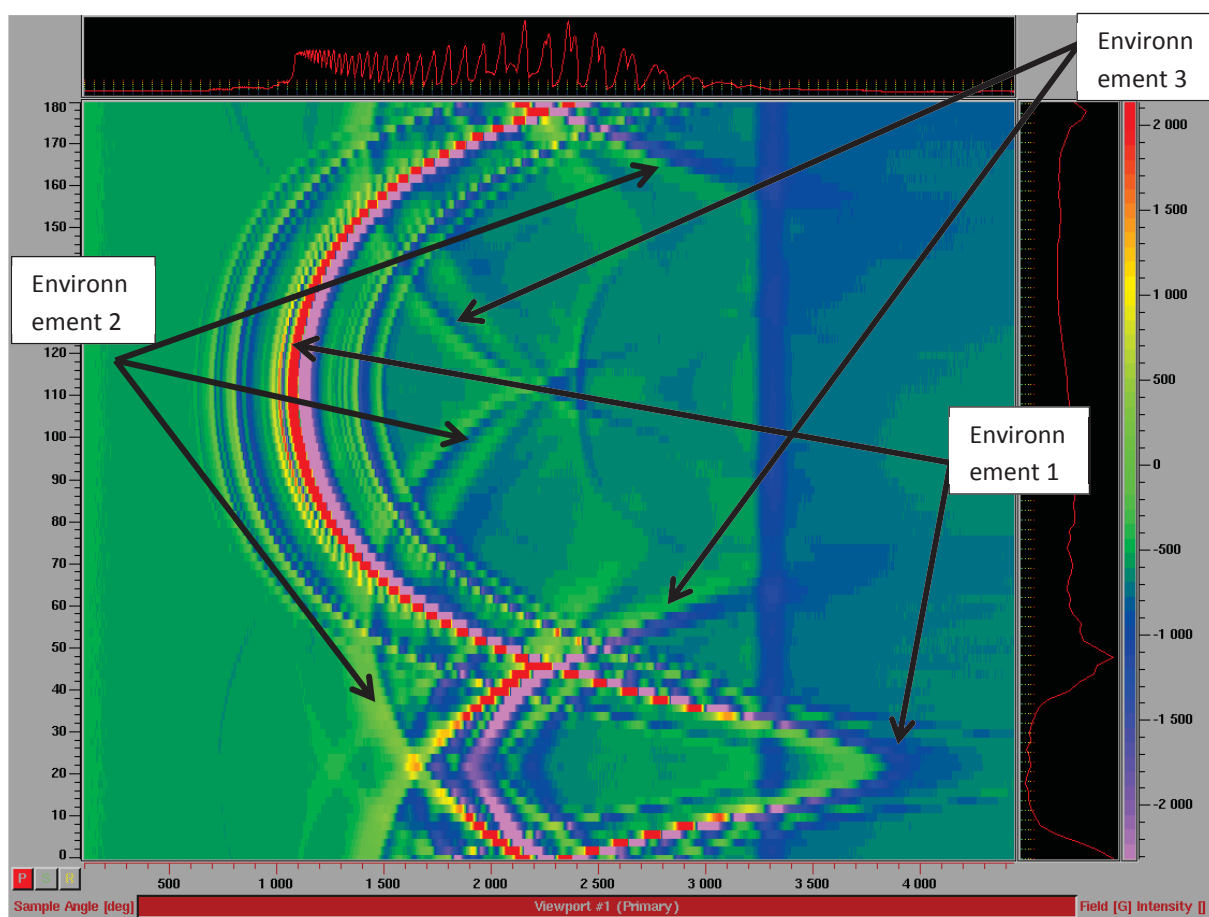


Figure 3.14 : Représentation 2D des spectres RPE enregistrés par variation angulaire de l'échantillon de $YCOB:Yb(0,05\%)$ dans le plan YX . L'axe des abscisses représente la valeur du champ B en Gauss et l'axe des ordonnées à gauche représente l'angle de rotation du porte échantillon dans la cavité RPE. L'intensité du signal RPE est alors reportée en intensité de couleur (échelle à droite).

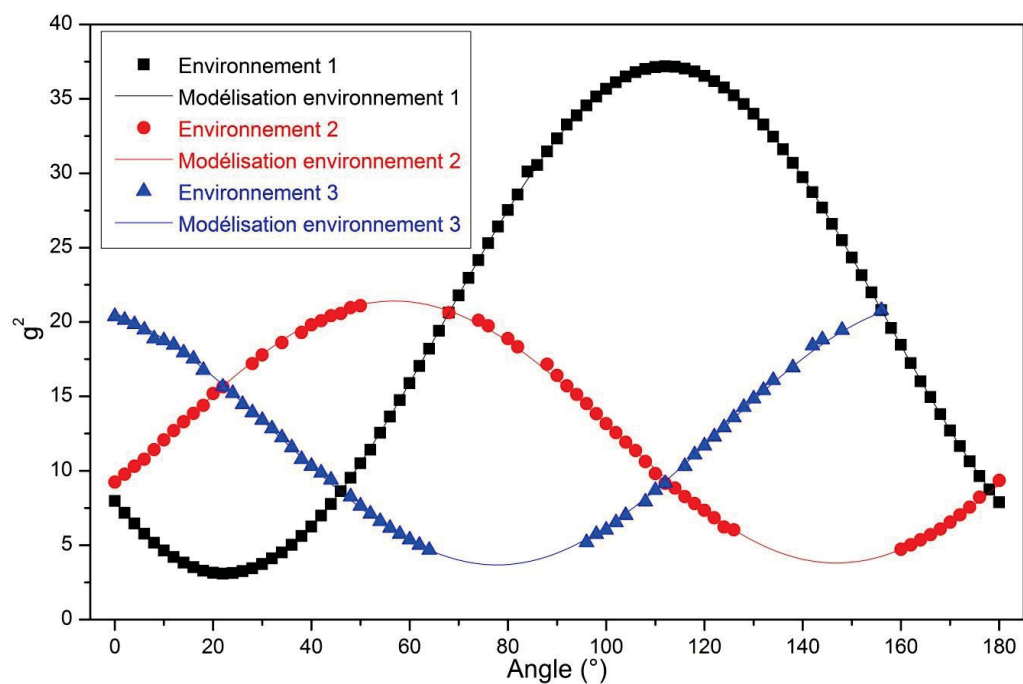


Figure 3.15 : Variations angulaires dans le plan YX pour les différents environnements observés dans l'échantillon de $YCOB:Yb(0,05\%)$ par RPE.

Cela traduit le fait que les environnements 2 et 3 représentent un seul et même site cristalllographique, différent de celui du site 1. A partir de la table du groupe d'espace Cm , on voit qu'il n'existe que deux types de sites cristalllographiques : le site $2a$ situé dans le plan miroir ZX (symétrie ponctuelle m , occupé notamment par le calcium) et le site $4b$ situé en position générale (symétrie ponctuelle 1, occupé par l'yttrium). Il en découle donc que les environnements 2 et 3 sont images l'un de l'autre par le plan miroir (position $4b$), et donc que les axes propres de leurs tenseurs g sont aussi images par le plan miroir. Cependant, dans la mesure où leurs orientations sont quelconques par rapport au repère diélectrique, la variation angulaire dans le plan YX n'est pas censée être la même pour ces deux images : expérimentalement, on observe un déphasage d'environ 120° entre les variations angulaires des environnements 2 et 3. Les orientations relatives tenseurs g pour les différents sites de l'ion Yb^{3+} dans la matrice de $YCOB$ sont reportées dans la Figure 3.16.

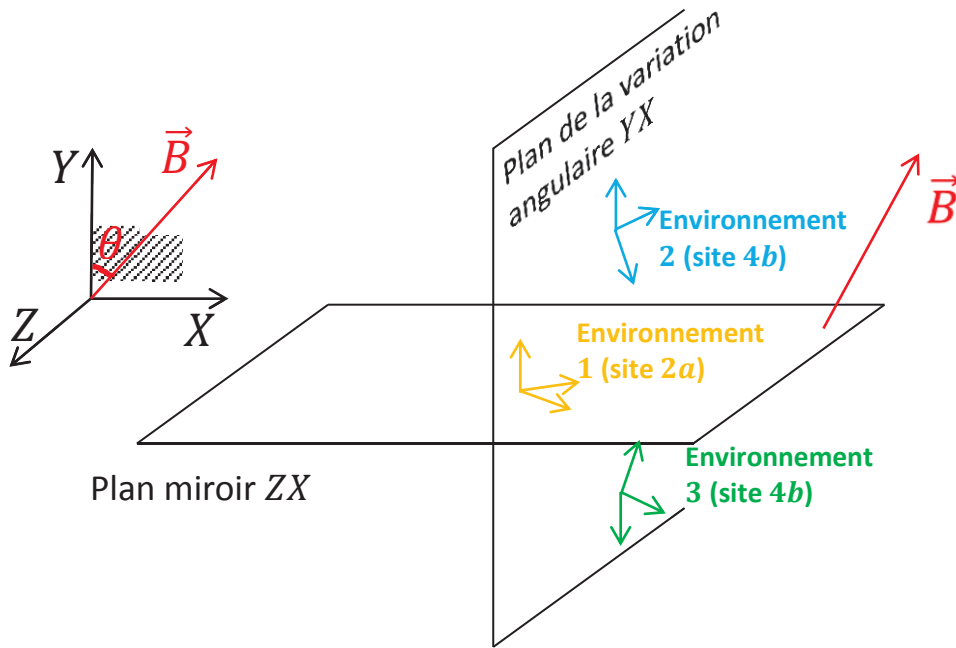


Figure 3.16 : Représentation schématisée des différents environnements de l'ion ytterbium observés par RPE, et des axes propres de leurs tenseurs \hat{g} .

À partir de la Figure 3.15, on peut exprimer le tenseur g selon la relation :

$$g^2 = g_1^2 \sin(\alpha - \alpha_0)^2 + g_2^2 \cos(\alpha - \alpha_0)^2 \quad \text{Eq. 3.13}$$

Environnement	α_0	g_1^2	g_2^2
1 (site cristalllographique $2a$)	22°	37,2	3,07
2 (site cristalllographique $4b$)	$-33,6$	21,4	3,67
3 (site cristalllographique $4b$)	$77,2^\circ$	21,4	3,67

Tableau 3.12 : Facteurs g déduits de la variation angulaire dans le plan YX pour les trois environnements de l'ion Yb^{3+} dans la matrice de $YCOB$.

Dans la mesure où l'environnement 1 correspond à un site cristalllographique de symétrie ponctuelle m situé dans le plan miroir ZX , on a nécessairement un des axes propres du tenseur g qui est collinéaire à \vec{Y} (c'est-à-dire qu'un des extrema, g_1^2 ou g_2^2 , correspond à g_Y^2), tandis que les deux autres sont contenus dans le plan ZX . Pour trancher, on peut déterminer les extrema du tenseur g pour une variation angulaire dans le plan ZX (voir ci-après), et vérifier qu'il n'y a pas d'extrema à $g^2 = 37,2$. Pour l'environnement 1 (site cristalllographique $2a$), on peut en déduire que :

$$\begin{cases} g_1^2 = g_Y^2 \\ g_2^2 = a^2 g_X^2 + b^2 g_Z^2 \end{cases} \quad \text{Eq. 3.14}$$

avec $a^2 + b^2 = 1$.

La Figure 3.17 haut reporte uniquement le signal RPE des ions ytterbium dans l'environnement 1, correspondant donc au site cristallographique 2a. En plus des 9 signaux attendus (dus au couplage hyperfin), on observe des pics supplémentaires ainsi que certains épaulements. L'identification complète de tous les signaux n'a pas été possible, mais nous pouvons néanmoins avancer deux hypothèses pour les expliquer :

- la présence de paires $Yb-Yb$ ou de clusters d'ytterbium qui seraient en interaction.
- des ions Yb^{3+} dans un même site cristallographique, mais qui seraient perturbés.

Il est aussi possible d'estimer la proportion relative d'ions Yb^{3+} en intégrant doublement le signal RPE. Pour cela on se place à un angle permettant de visualiser les contributions pour les différents environnements. Pour un angle α de 112° , les signaux RPE relatifs à l'environnement 1 (site cristallographique 2a) sont situés dans la zone $[600G; 1600G]$ (Figure 3.17 haut), tandis que les signaux relatifs aux environnements 2 et 3 (site cristallographique 4b) sont situés dans la zone $[200G; 2500G]$. On trouve alors entre 65 et 75% des ions Yb^{3+} dans le site de l'yttrium dans la matrice $YCOB$ (environnement 1, site cristallographique 2a).

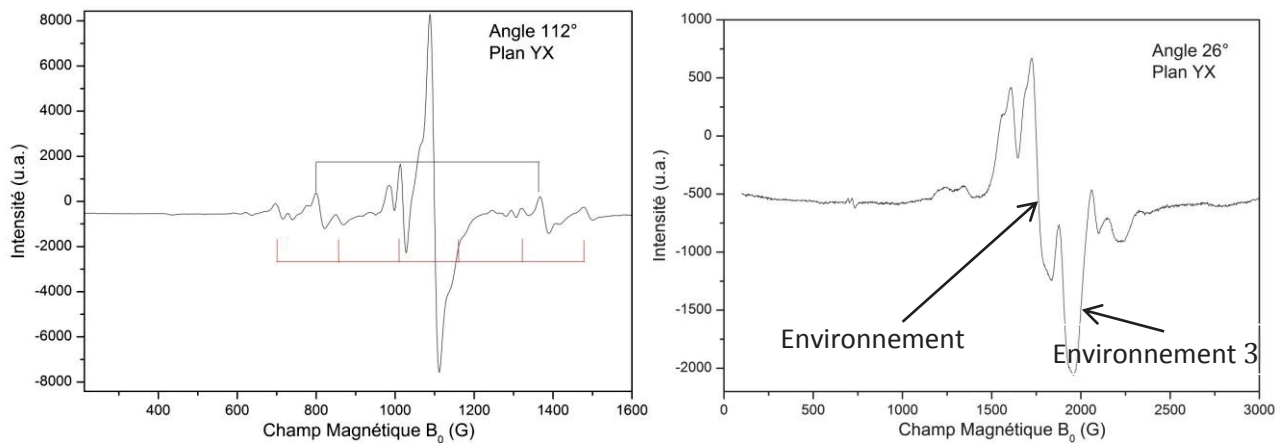


Figure 3.17 : Spectres RPE enregistrés à 10K dans le plan YX pour l'échantillon de $YCOB:Yb(0,05\%)$. En haut, signal relatif aux ions Yb^{3+} pour l'environnement 1 (site cristallographique 2a) pour un angle de rotation de 112° . En bas, raies principales des ions Yb^{3+} pour les environnements 2 et 3 (site cristallographique 4b) pour un angle de rotation de 26° .

Un travail similaire a été entrepris dans le plan ZX. Dans ce plan, les environnements 2 et 3 sont supposés avoir exactement la même variation angulaire puisqu'ils sont magnétiquement équivalents. Or la représentation 2D des spectres RPE dans la zone $[500G; 2500G]$ (zones encadrées dans la Figure 3.18 gauche) montre plusieurs variations de même amplitude mais légèrement décalées en champ. Cela peut être dû à une très légère désorientation du cristal sur le porte-échantillon (Figure 3.19) ou une légère désorientation du cristal par rapport aux axes diélectriques.

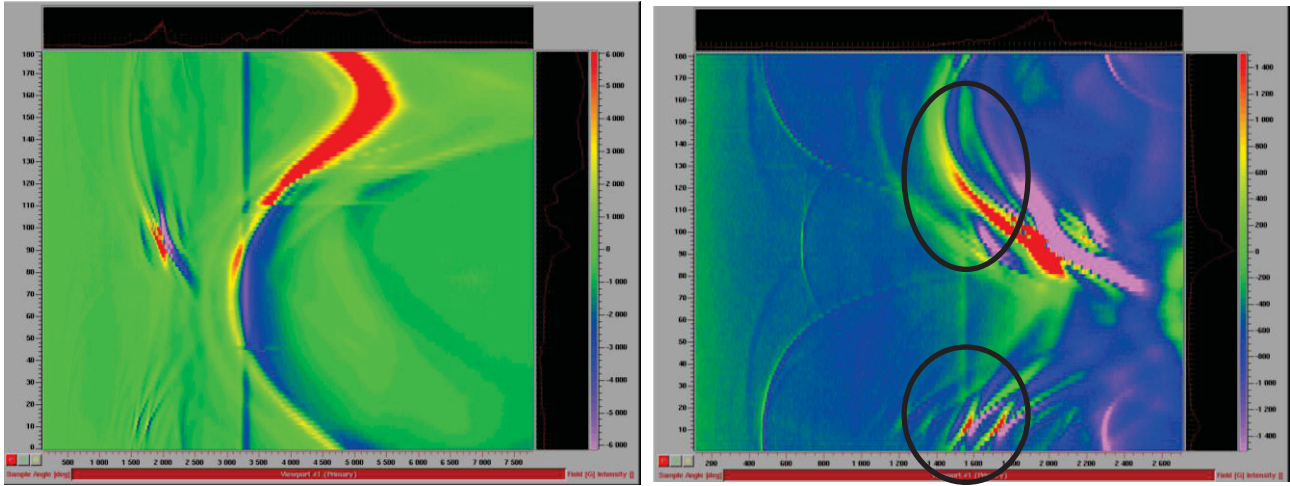


Figure 3.18 : Représentation 2D des spectres RPE enregistrés par variation angulaire de l'échantillon de $YCOB:Yb(0,05\%)$ dans le plan ZX . L'axe des abscisses représente la valeur du champ B en Gauss et l'axe des ordonnées à gauche représente l'angle de rotation du porte échantillon dans la cavité RPE. L'intensité du signal RPE est alors reportée en intensité de couleur (échelle à droite).

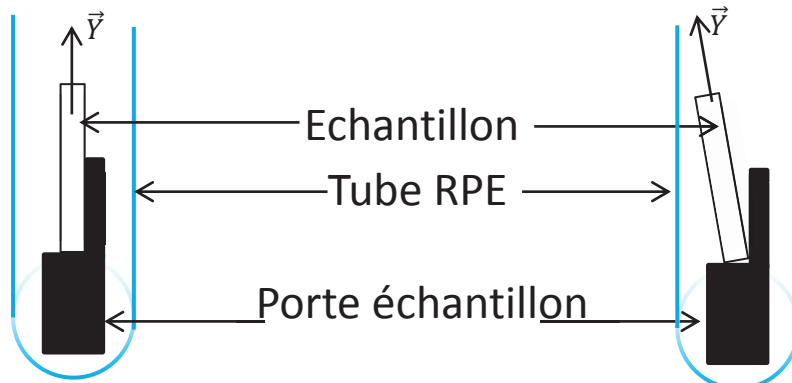


Figure 3.19 : Schéma de l'échantillon bien orienté dans le tube menant à un seul signal pour les deux environnements magnétiquement équivalent (gauche) et désorientation possible menant à des variations angulaires décalées.

De plus, l'intensité des signaux liés aux environnements 2 et 3 est assez faible, ce qui rend le suivi angulaire difficile. Pour le site principal (environnement 1 ie site cristallographique $2a$), la variation angulaire est représentée en Figure 3.20. On obtient alors que :

$$g^2 = g_\gamma^2 \sin(\beta - \beta_0)^2 + g_\delta^2 \cos(\beta - \beta_0)^2 \quad \text{Eq. 3.15}$$

avec $\beta_0 = 158^\circ$, $g_\gamma^2 = 4,55$ et $g_\delta^2 = 1,54$. Étant donné que les vecteurs propres g_X et g_Z du tenseur g pour l'environnement 1 sont situés dans le plan ZX , on a alors que :

$$\hat{g}_{site\ 2a}^2 = \begin{bmatrix} 4,55 & 0 & 0 \\ 0 & 37,2 & 0 \\ 0 & 0 & 1,54 \end{bmatrix} \text{ ou } \hat{g}_{site\ 2a}^2 = \begin{bmatrix} 1,54 & 0 & 0 \\ 0 & 37,2 & 0 \\ 0 & 0 & 4,55 \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 3.16}$$

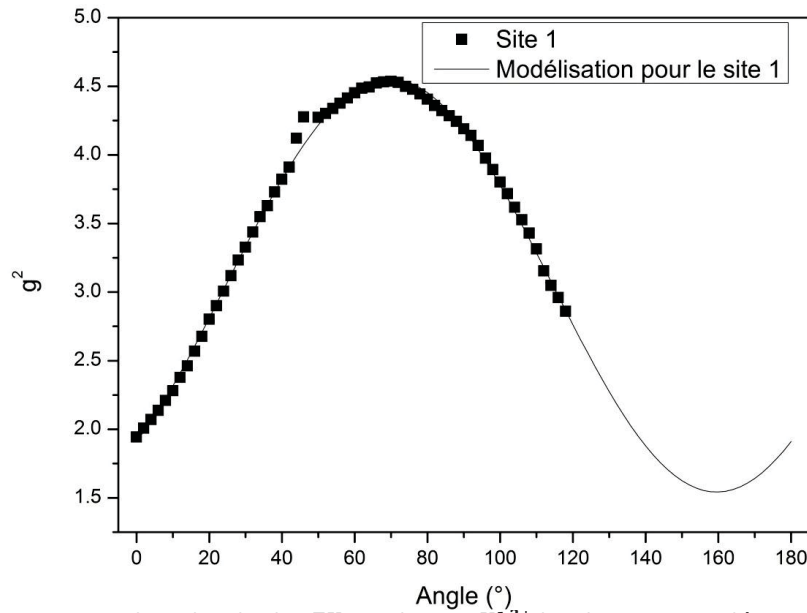


Figure 3.20 : Variation angulaire dans le plan ZX pour les ions Yb^{3+} dans le site principal (environnement 1, site cristallographique 2a).

À partir de l'Eq. 3.14 et de l'Eq. 3.15, on obtient que $a^2 = b^2 = 1/2$, c'est-à-dire que les directions X et Z du repère diélectrique sont orientées à 45° des directions définies par les vecteurs propres g_X et g_Z (Figure 3.21 gauche). Ainsi, même s'il y a toujours une ambiguïté sur les directions des vecteurs propres associés à g_X et g_Z , on peut positionner le repère du tenseur g de l'ion Yb^{3+} dans le site principal par rapport aux repères diélectrique et cristallographique de la matrice $YCOB$ (voir Figure 3.21 droite).

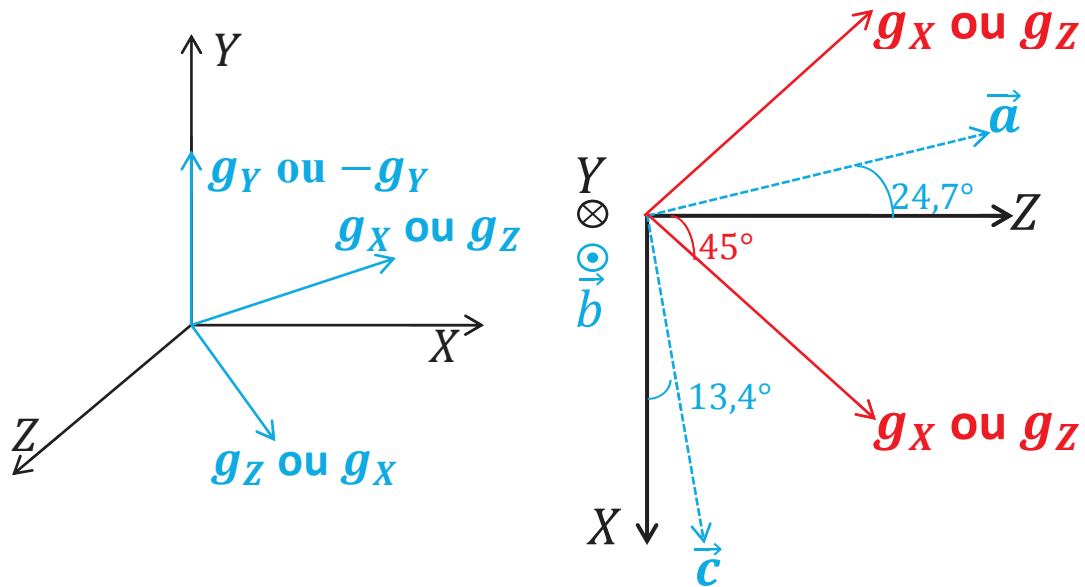


Figure 3.21 : Orientation du repère cristallographique et du repère associé au tenseur g par rapport au repère diélectrique dans la matrice de $YCOB$ pour les ions Yb^{3+} en site principal (environnement 1, site cristallographique 2a de l'yttrium).

La variation angulaire dans le plan ZX montre une déformation du signal attribué à l'environnement 1 (site cristallographique 2a) lorsque ce dernier est décalé vers les grandes valeurs de champ B_0 (Figure 3.22). Dans la mesure où une valeur de B_0 élevée correspond à un facteur g petit (Eq. 3.12 page 186), il suffit d'une faible perturbation du facteur g pour entraîner une déformation importante du signal RPE.

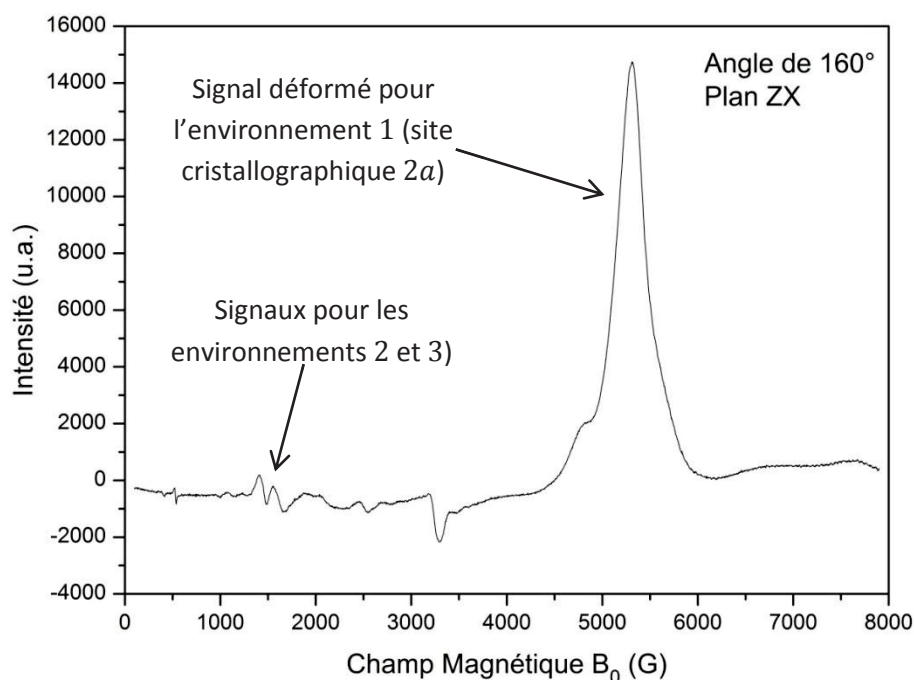


Figure 3.22 : Exemple de spectre RPE obtenu dans l'échantillon de $YCOB:Yb(0,05\%)$ lors de la variation angulaire dans le plan ZX . On observe une déformation de la raie RPE du site cristallographique $2a$ correspondant à un désordre le long de g_x ou de

La direction de la perturbation semble pointer vers la direction d'un axe propre du tenseur g (g_x ou g_z), et grâce à la Figure 3.21, on peut en déduire que cette direction se trouve à $31,6^\circ$ ou $121,6^\circ$ de l'axe \vec{c} vers l'axe \vec{a} . Or en considérant la structure de $YCOB$ (Figure 3.23), les atomes se trouvant le plus proche de ces directions correspondent à un atome de bore (angle de 41° depuis l'axe \vec{c} ; Figure 3.23 gauche) ou à un atome d'oxygène participant au polyèdre de coordination de l'yttrium et au groupement $(BO_3)^{3-}$ (angle de 120° depuis l'axe \vec{c} ; Figure 3.23 droite).

Nous n'avons cependant pas pu définir précisément l'origine de la perturbation observée par RPE. Néanmoins, nos études montrent que seuls deux sites cristallographiques sont occupés par les ions Yb^{3+} , mais que la structure complète du spectre RPE associée à ces deux sites est complexe. Il est probable que nous observions des signaux de paires $Yb-Yb$ ou encore que les sites d'insertions des ions ytterbium soient perturbés.

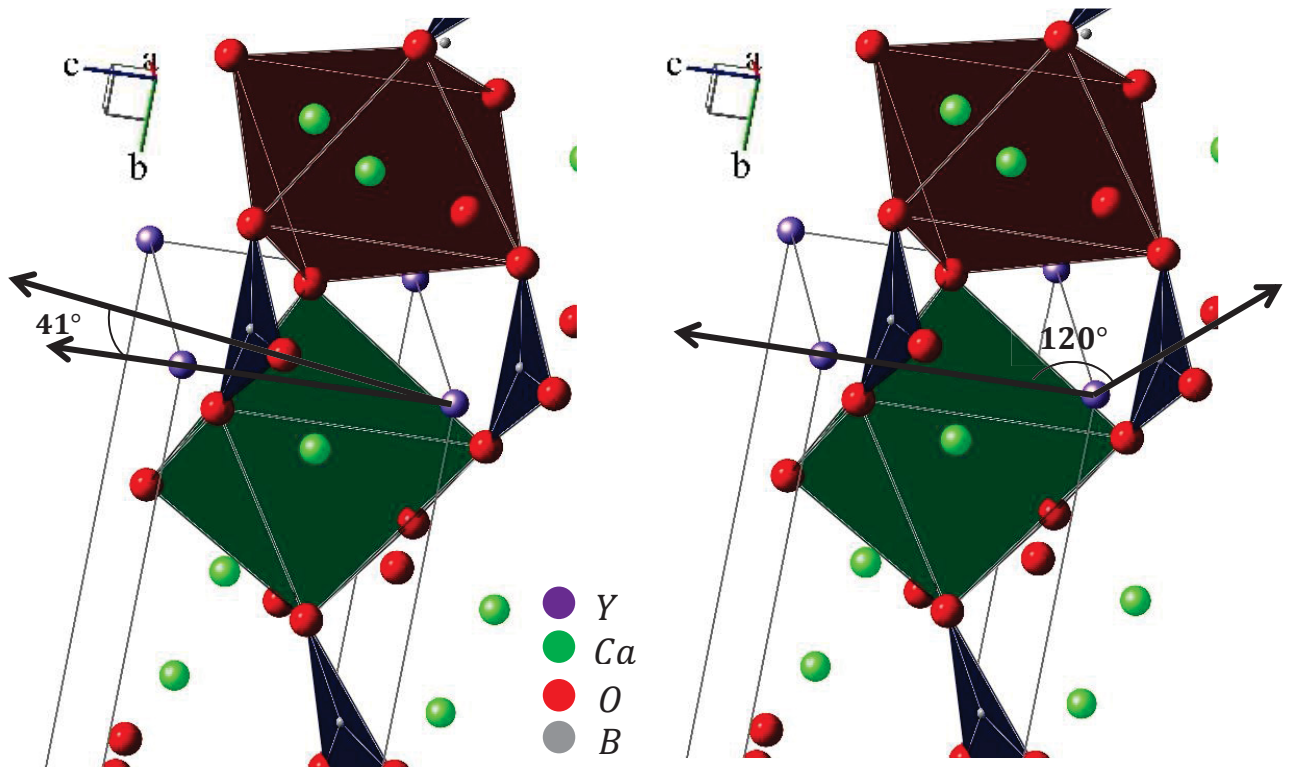


Figure 3.23 : Représentation d'une maille de *YCOB* mettant en avant les directions possibles de désordre observées par RPE. À gauche, déformation possible pointant vers un atome d'oxygène de coordonnées (0, 198; 0; 0, 602) participant à un groupement $(BO_3)^{3-}$ et au polyèdre de coordination de l'yttrium. À droite, déformation possible pointant vers un atome de bore de coordonnées (0, 373; 0; -0, 301).

3.3.1.3 Etude de la matrice BCBF: Sr; Yb.

Nous avons vu au Chapitre 2 (section 2.2.5.4.2 page 122) que dans le cas de la matrice de BCBF, les ions Yb^{3+} s'insèrent avec un coefficient de partage bien supérieur à l'unité, et que plusieurs mécanismes d'insertion sont possibles. Ainsi la technique spectroscopique de RPE peut être un outil puissant afin d'identifier le nombre d'environnements de l'ion Yb^{3+} et de détecter l'éventuelle présence de défauts comme des polarons (centre F^+).

De plus, cette spectroscopie pourrait nous aider à déterminer la symétrie ponctuelle des sites de l'ion Yb^{3+} en accord avec le groupe d'espace du BCBF. Dans l'hypothèse d'un groupe d'espace $P\bar{6}2m$, l'ion Yb^{3+} occupe le site cristallographique $3f$ du calcium. La symétrie ponctuelle de ce site est $m2m$, soit C_{2v} dans la théorie des groupes. On peut alors en déduire que le tenseur \hat{g} de cet ion Yb^{3+} aura un vecteur propre colinéaire au binaire (\vec{g}_Z), et un autre vecteur propre le long de \vec{a} ou \vec{b} ¹⁰. De plus, les valeurs propres g_X , g_Y et g_Z sont *a priori* différentes.

Étant donné la présence dans la structure d'un axe ternaire colinéaire à l'axe \vec{c} du repère cristallographique (équivalent donc à l'axe \vec{Z} du repère diélectrique et du tenseur \hat{g}), on a en fait deux autres ions Yb^{3+} dont les coordonnées peuvent être obtenues par rotation de $2\pi/3$. Ces ions ytterbium partagent le même tenseur \hat{g} , et les vecteurs propres sont obtenus par une rotation d'angle $2\pi/3$. L'orientation relative des tenseurs \hat{g} de ces trois ions ytterbium est représentée en Figure 3.24.

¹⁰ À la Figure 3.24, nous avons **arbitrairement** décidé de représenter \vec{g}_X colinéaire à \vec{a} .

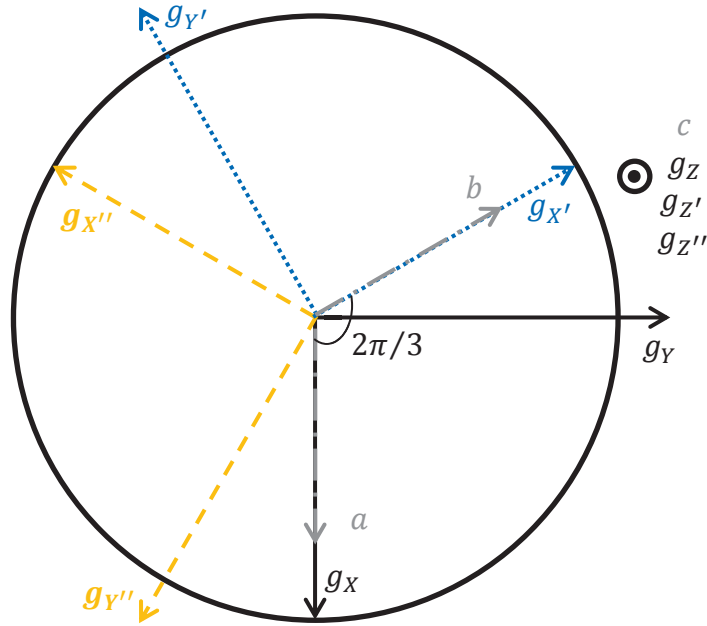


Figure 3.24 : Orientation relative des tenseurs \hat{g} pour les trois ions Yb^{3+} dans le BCBF en supposant un groupe d'espace $P\bar{6}2m$.

Les trois ions sont magnétiquement équivalents uniquement lorsque le champ magnétique \vec{B}_0 est colinéaire à \vec{c} . Ils partagent alors la même valeur de g^2 qui correspond à g_z^2 . Néanmoins, dans une direction perpendiculaire à l'axe \vec{c} , les trois ions sont magnétiquement inéquivalents et ne résonneront donc pas pour la même valeur du champ magnétique, c'est-à-dire qu'ils ne partageront pas la même valeur de g^2 . À titre d'exemple, une modélisation de la variation angulaire possible dans le plan ac pour les trois environnements est donnée à la Figure 3.25 gauche.

Pour une variation angulaire dans le plan ab , on s'attend à trois variations angulaires différentes pour les trois environnements de l'ion Yb^{3+} . Les extrema de ces variations angulaires sont les mêmes, mais sont décalés d'un angle $2\pi/3$ (voir illustration Figure 3.25 droite).

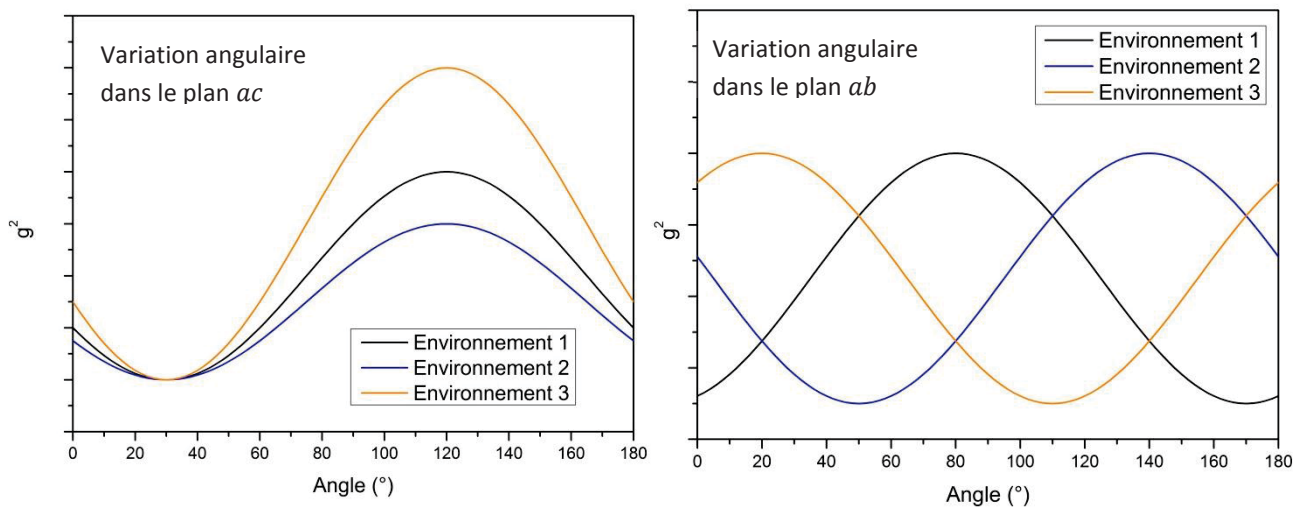


Figure 3.25 : Modélisation de l'allure possible des variations angulaires attendues pour les trois environnements de l'ion Yb^{3+} dans les plans ac (gauche) et ab (droite), en supposant un groupe d'espace $P\bar{6}2m$ pour le BCBF.

Dans l'hypothèse d'un groupe d'espace $R3$, les ions Yb^{3+} occupent les neuf sites cristallographique $9b$ du calcium (voir Annexe 6 page 282). La symétrie ponctuelle de ce site est 1, soit C_1 dans la théorie des

groupes. Ainsi, l'orientation du repère des tenseurs \hat{g} de ces ions Yb^{3+} sont quelconques par rapport aux axes du repère diélectrique ou cristallographique, et chacun de ces 9 tenseurs est différent (orientation et valeur propre). Néanmoins, étant donné qu'il existe aussi un axe ternaire le long de l'axe \vec{c} , chaque ytterbium sera répété par rotation d'angle $2\pi/3$. Sur la Figure 3.26 sont représentées les projections des vecteurs propres \vec{g}_X et \vec{g}_Y dans le plan ab (respectivement g_1 et g_2) pour les 27 ions ytterbium (9 sites cristallographiques répétés par 3 fois par rotation).

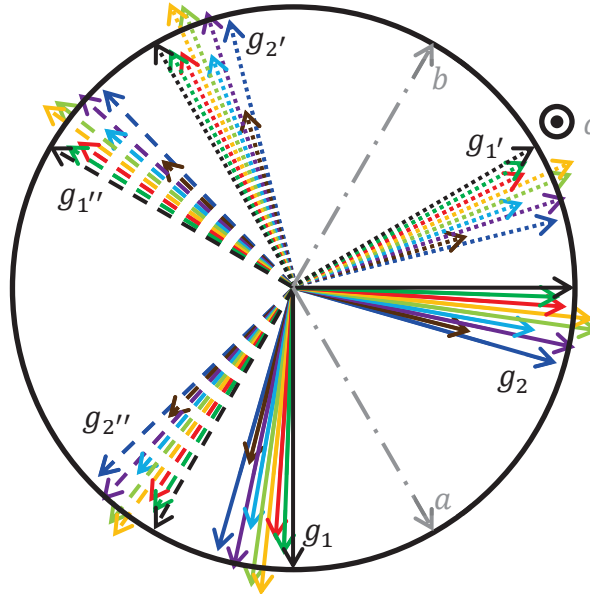


Figure 3.26 : Projection des tenseurs \hat{g} des 27 ions Yb^{3+} dans le plan ab en supposant un groupe d'espace $R3$ pour le BCBF.

On doit donc attendre 27 variations angulaires et ce pour tous les plans. Néanmoins, on peut regrouper les signaux par paquet de trois selon l'orientation du champ \vec{B}_0 .

Pour une variation angulaire dans un plan contenant \vec{c} , lorsque le champ \vec{B}_0 est colinéaire à \vec{c} , les signaux relatifs aux trois ions Yb^{3+} obtenus par symétrie autour de l'axe ternaire vont se croiser. Cela ne correspondra *a priori* pas à un extremum de la variation angulaire de g^2 (Figure 3.27 droite), c'est-à-dire que les trois signaux RPE ne sont pas supposés être en phase. En effet, dans la mesure où l'orientation du tenseur \hat{g} est quelconque par rapport aux repères diélectrique et cristallographique, les extrema de résonance RPE pour chacun des ions ytterbium obtenus par symétrie autour du ternaire seront atteints pour des orientations différentes du champ magnétique \vec{B}_0 , comme cela est schématisé sur la Figure 3.28. En conclusion, pour une variation angulaire où \vec{B}_0 va de \vec{c} vers le plan (\vec{a}, \vec{b}) , on attend 27 variations angulaires différentes, qu'on peut néanmoins regrouper en neuf « paquets » de trois variations angulaires (trois ions ytterbium équivalents par la symétrie ternaire), chaque « paquet » étant déphasé par rapport aux autres.

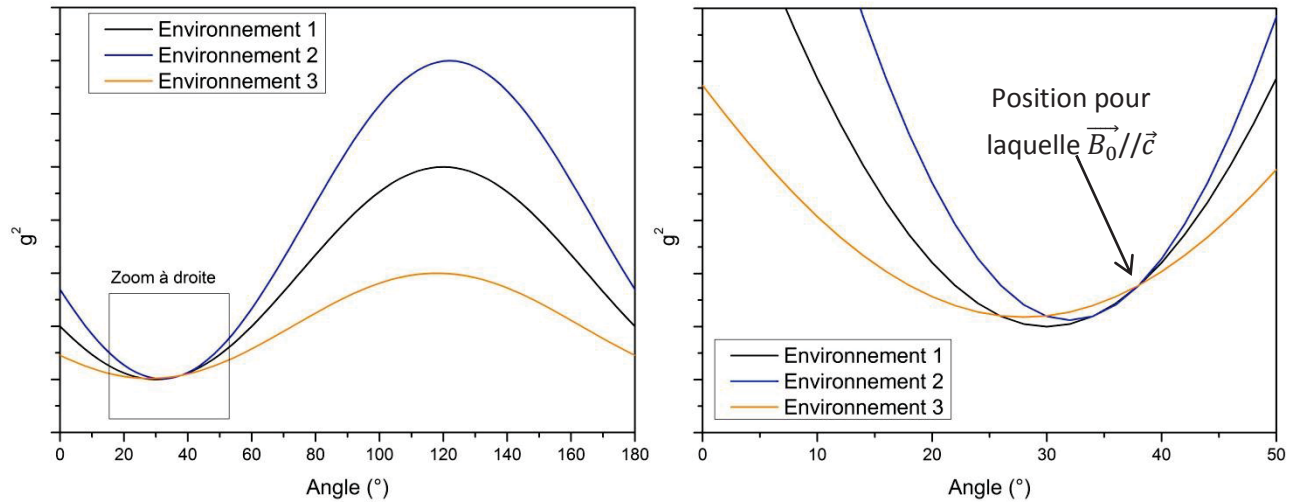


Figure 3.27 : Modélisation de l'allure possible de la variation angulaire dans le plan ac pour les 3 types d'ions Yb^{3+} , dans un seul site cristallographique de calcium, équivalents par symétrie autour de l'axe ternaire parallèle à \vec{c} . Le groupe d'espace du BCBF est supposé $R3$.

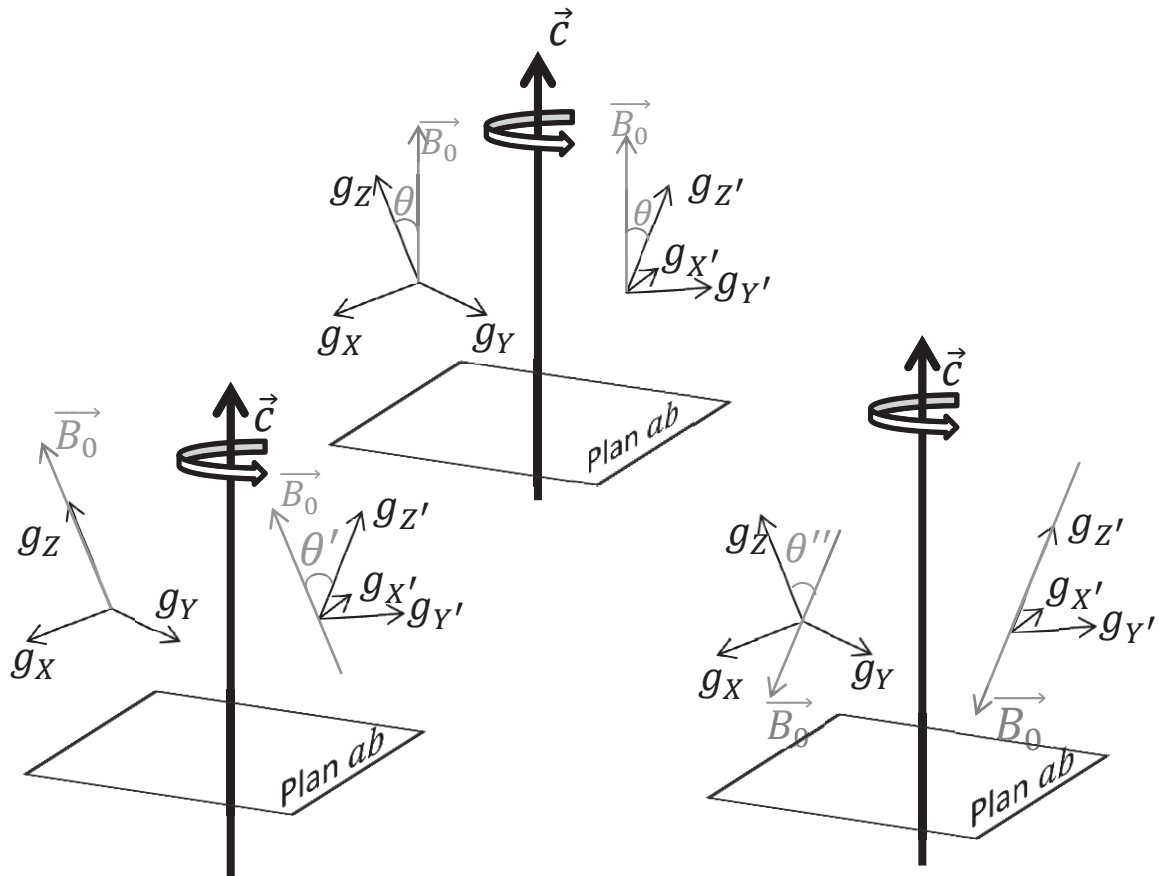


Figure 3.28 : Orientation relative des tenseurs \hat{g} pour deux ions Yb^{3+} obtenus par rotation autour du ternaire. Les schémas correspondent à différentes orientations du champ magnétique \vec{B}_0 pour une variation angulaire depuis l'axe \vec{c} vers le plan ab : $\vec{B}_0 // \vec{c}$ (haut), $\vec{B}_0 // \vec{g}_z$ (bas gauche) et $\vec{B}_0 // \vec{g}_z'$ (bas droite).

Pour la variation angulaire dans le plan ab , on attend un signal en partie similaire à celui observé dans le cas d'une structure $P\bar{6}2m$, avec deux différences : on observera non pas 3 variations angulaires déphasées de $2\pi/3$, mais neuf « paquets » de trois variations angulaires déphasées de $2\pi/3$ (au total 27 variations angulaires). De plus, contrairement au cas $P\bar{6}2m$, les extrema de chacune des variations

angulaires des facteurs g ne correspondent pas à des valeurs propres du tenseur \hat{g} puisque les axes propres sont *a priori* en dehors du plan ab .

Seul l'échantillon de $BCBF: Sr CZ04$ présentant un très faible taux de dopage en ions Yb^{3+} (environ 0,05% d'après les résultats d'analyses ICP-AES ; voir Chapitre 2 section 2.2.5.4.2 page 122) a été analysé par RPE. La variation angulaire des signaux RPE de deux échantillons orientés dans le plan ab et dans le plan ac (équivalent au plan bc)¹¹ a été analysée à 10K. La Figure 3.30 représente un spectre typique observé dans le plan ac , et la Figure 3.29 reporte la visualisation 2D des spectres RPE obtenus par variation angulaire dans les deux plans étudiés.

Pour la variation angulaire dans le plan ac (Figure 3.29-1), on remarque un grand nombre de variations angulaires qui ne sont pas en phase, ce qui tendrait vers un groupe d'espace $R3$. Étant donné l'allure complexe des spectres RPE (voir exemple à la Figure 3.30), le suivi angulaire n'a pas pu être effectué. Ainsi, il ne nous a pas été possible de suivre la variation angulaire du facteur g des différents signaux.

Dans le plan ab (Figure 3.29-2), on peut dissocier deux paquets de signaux distincts. Un premier paquet de signaux oscillants légèrement autour de $B_0 = 1500G$ peut être attribué aux ions Yb^{3+} (Figure 3.29-4). Le deuxième paquet de signaux, centrés autour de la zone à $B_0 = 3000G$ ne semble pas appartenir à l'ion Yb^{3+} , mais pourrait correspondre à des défauts, qui peuvent être de deux natures (Figure 3.29-3) :

- des impuretés de métaux de transition provenant soit des matières premières, soit du creuset, soit des réfractaires utilisés lors de la croissance.
- des défauts ponctuels provenant d'un modèle de compensation de charge.

On remarque cependant que les signaux dans ces deux zones sont en phase. Cela signifie que les défauts et les ions ytterbium partagent les mêmes axes propres de leur tenseur \hat{g} , ou encore que les défauts et les ions ytterbium partagent les mêmes sites cristallographiques. Cela ne nous permet cependant pas de conclure sur le mécanisme de compensation de charge, car la symétrie locale des sites du fluor et du calcium sont les mêmes pour les deux descriptions structurales (C_{2v} pour le groupe d'espace $P\bar{6}2m$ et C_1 pour le groupe d'espace $R3$).

De plus, on observe dans le plan ab une symétrie ternaire pour les signaux attribués aux ions ytterbium (trois signaux de même amplitude mais déphasées de $2\pi/3$), compatible avec les deux descriptions structurales. Cependant, le grand nombre de signaux observé tend là aussi vers l'hypothèse d'un groupe d'espace $R3$.

¹¹ La variation angulaire ne s'effectue pas à proprement parler dans le plan ac , mais plutôt dans un plan contenant l'axe \vec{c} et une direction perpendiculaire à l'axe \vec{c} mais orientée de façon non connue dans le plan ab .

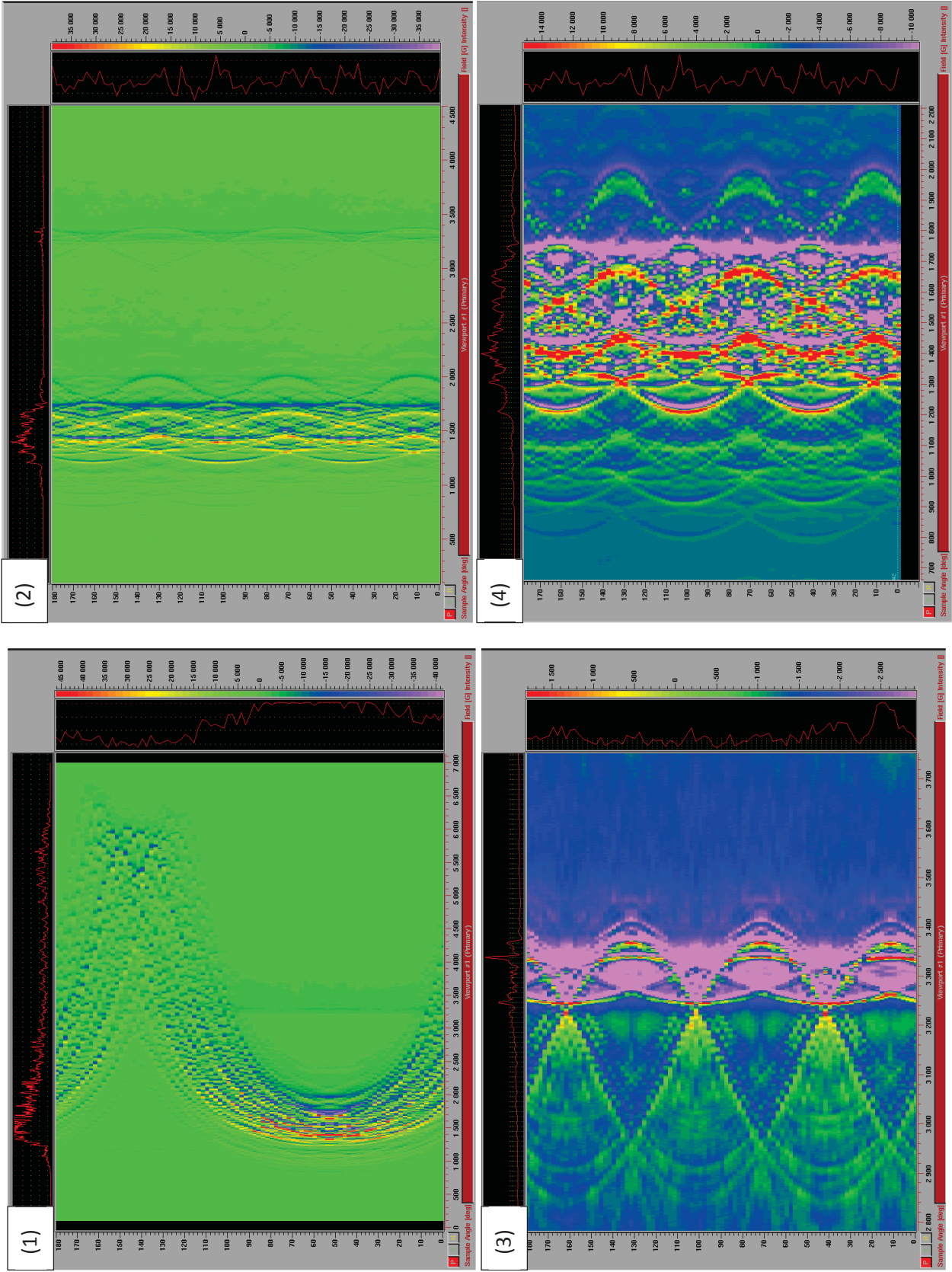


Figure 3.29 : Modélisation 2D des spectres RPE enregistrés par variation angulaire de l'échantillon. (1) Plan ac ; (2) Plan ab ; (3) Plan ab zoom sur les signaux attribués aux défauts ; (4) Plan ab zoom sur les signaux attribués à l'ion Yb^{3+} .

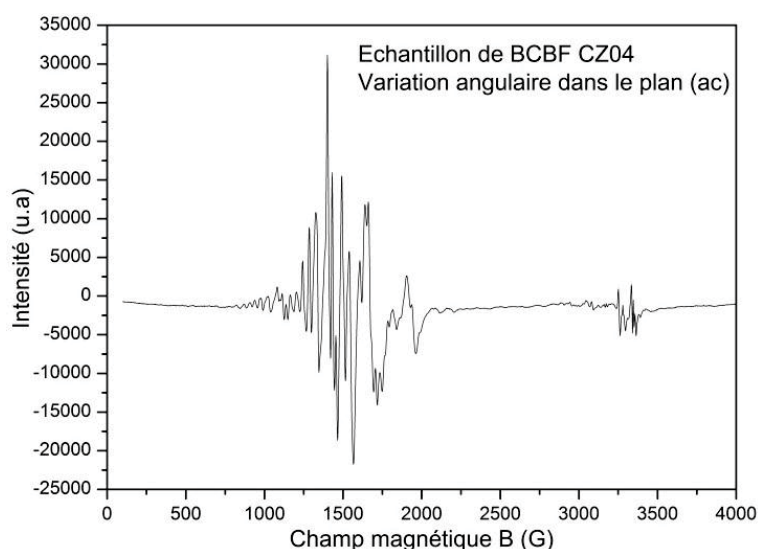


Figure 3.30 : Exemple de spectre RPE obtenu à 10K dans le plan ac pour un échantillon de CZ04 (2%Sr – 0,06%Yb).

Les études par spectroscopie RPE tendraient donc plutôt vers une description structurale $R3$, car le signal observé est trop complexe pour être attribué au modèle simple $P\bar{6}2m$.

3.3.2 Diagramme des niveaux d'énergie.

Comme introduit dans le Chapitre 1, l'ion Yb^{3+} possède une structure électronique simple, composée de deux multiplets : le multiplet $^2F_{7/2}$ pour le niveau fondamental (quatre niveaux d'énergie dégénérés deux fois en doublets de Kramers) et le multiplet $^2F_{5/2}$ pour le niveau excité (trois niveaux d'énergie dégénérés deux fois en doublets de Kramers).

Afin de déterminer précisément les diagrammes énergétiques de l'ion Yb^{3+} pour les différentes matrices, des spectres d'absorption et d'émission à basse température (environ 10K) ont été enregistrés. En effet, l'acquisition de ces spectres à température ambiante ne permet pas nécessairement (même dans le cas de faible dopage) de distinguer et d'attribuer précisément les différentes transitions. Cela est principalement dû au fort couplage vibronique observé pour l'ion Yb^{3+} .

3.3.2.1 Matrice BCBF: Sr.

Dans l'hypothèse d'un groupe d'espace $P\bar{6}2m$, on s'attend à un seul site cristallographique pour l'ion Yb^{3+} , et donc à des spectres relativement simples. En revanche, dans l'hypothèse d'un groupe d'espace $R3$, on attend 9 sites cristallographiques de calcium, et donc autant de sites d'insertions pour les ions Yb^{3+} (voir description structurale en Annexe 6 page 282).

Le spectre d'absorption à très basse température (3K) en lumière polarisée σ sur un échantillon de BCBF CZ04 (2%Sr-0,06%Yb) montre un nombre très important de raies relativement bien définies dans la zone zéro-line (Figure 3.31 droite). Cela pourrait laisser penser que le groupe d'espace du BCBF est plutôt $R3$, conformément à l'analyse des spectres RPE.

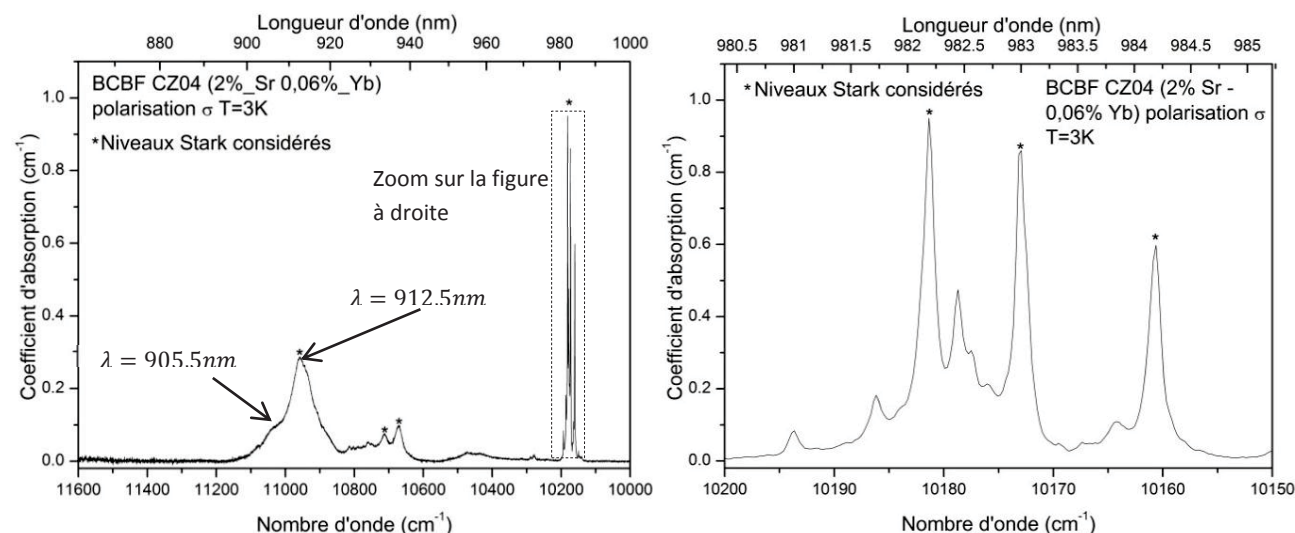


Figure 3.31 : Spectre d'absorption en lumière polarisée σ à 3K d'un échantillon issu de CZ04 (gauche) et zoom sur la transition zéro-line (droite). Les abscisses sont indiquées par valeur d'énergie croissante.

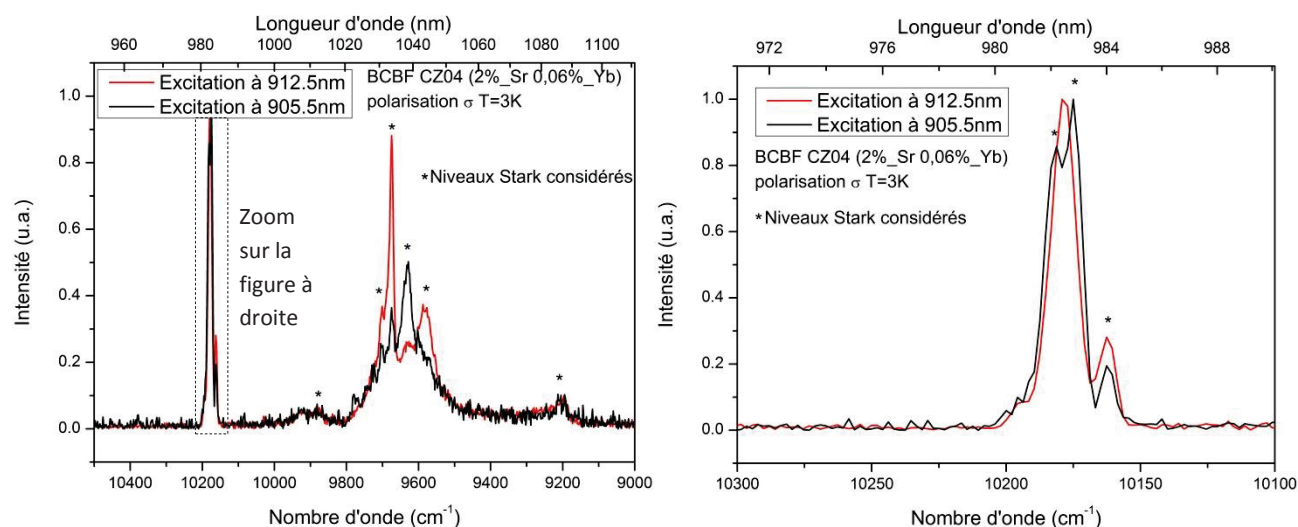


Figure 3.32 : Spectre d'émission en lumière non polarisée à 8K d'un échantillon issu de CZ04 (gauche) et zoom sur la transition zéro-line (droite) pour deux longueurs d'onde d'excitation. Les abscisses sont indiquées par valeur d'énergie décroissante.

Étant donné la faible concentration en ions Yb^{3+} dans la matrice (0,06%at), pour assurer un rapport signal sur bruit satisfaisant, nous ne pouvons pas trop fermer les fentes du monochromateur pour l'acquisition du spectre de fluorescence, réduisant ainsi la résolution spectrale de l'expérience. Néanmoins, un changement de la longueur d'onde d'excitation¹² entraîne un spectre d'émission assez différent dans la zone $9800 - 9400\text{cm}^{-1}$, ce qui pourrait tendre vers l'hypothèse de plusieurs sites d'ions Yb^{3+} (Figure 3.32).

En considérant les niveaux Stark indiqués par une * sur les spectres d'émission et d'absorption, nous pouvons proposer au moins trois diagrammes des niveaux d'énergie pour trois des sites de l'ion Yb^{3+} dans la matrice BCBF¹³ (Figure 3.33). Pour vérifier la validité de ces niveaux d'énergie, nous pouvons utiliser la méthode des barycentres, développée dans [24]. Cette méthode revient dans le cas de l'ion Yb^{3+} , à placer

¹² Le choix de la longueur d'onde d'excitation s'est basé sur l'étude à basse température du spectre d'absorption, pour lequel on observe un épaulement de la transition à 910nm (voir Figure 3.31 droite).

¹³ Le groupe d'espace R3 prévoit 9 sites d'insertion possible. Cependant, la résolution expérimentale de nos spectres (principalement ceux de fluorescence) ne nous permet d'en identifier que 3.

sur un graphique le barycentre des niveaux d'énergie des états $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$. Expérimentalement, ces barycentres s'alignent sur une droite pour un grand nombre de matrices de nature chimique très différente (oxydes, tungstates, phosphates, silicates...). Nous pouvons vérifier que les trois sites identifiés s'alignent bien sur cette même droite, avec un écart assez faible (Figure 3.34) :

- le barycentre du terme $^2F_{7/2}$ pour le site 1 est attendu à $436,8\text{cm}^{-1}$ et il est expérimentalement trouvé à $437,4\text{cm}^{-1}$.
- le barycentre du terme $^2F_{7/2}$ pour le site 2 est attendu à $456,2\text{cm}^{-1}$ et il est expérimentalement trouvé à $453,5\text{cm}^{-1}$.
- le barycentre du terme $^2F_{7/2}$ pour le site 3 est attendu à $458,9\text{cm}^{-1}$ et il est expérimentalement trouvé à $459,1\text{cm}^{-1}$.

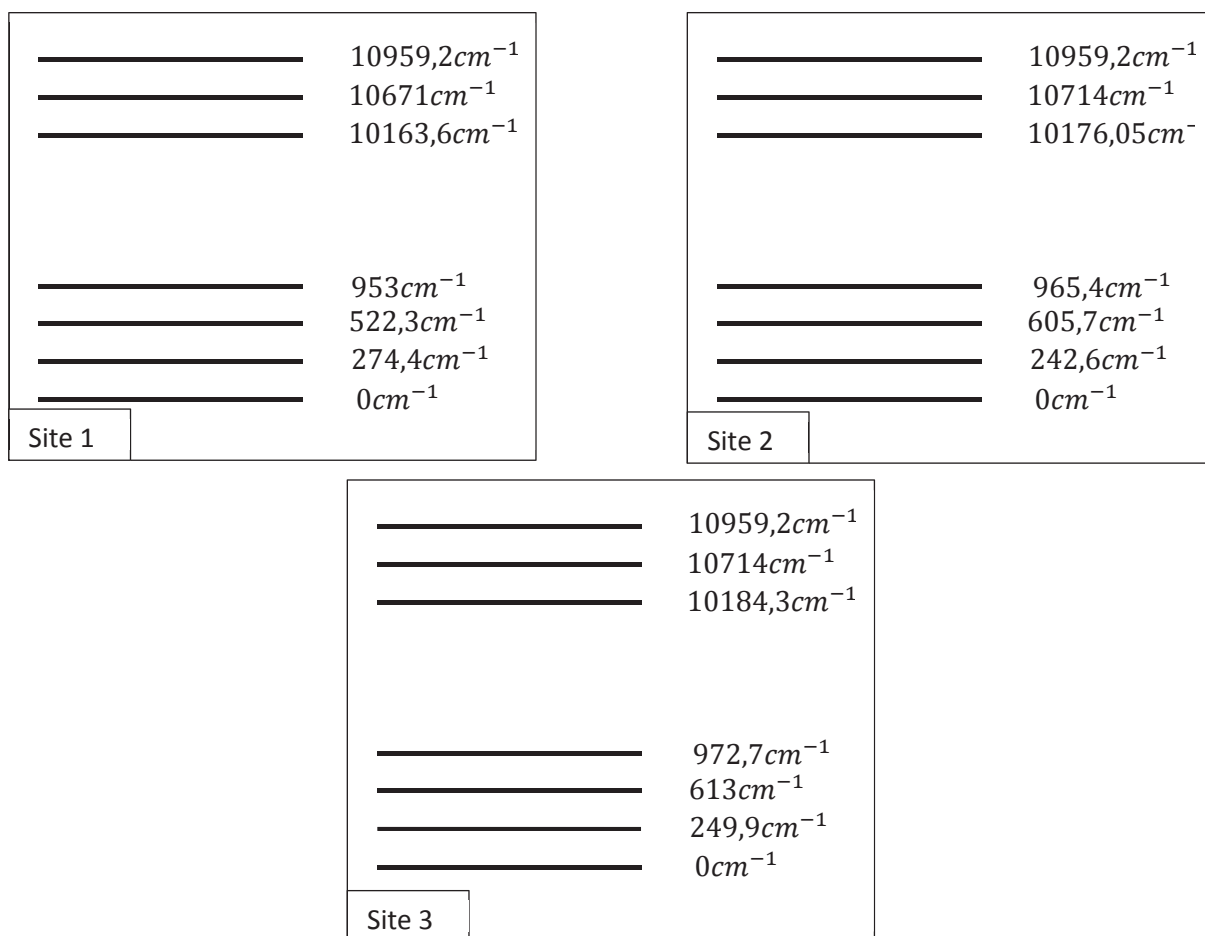


Figure 3.33 : Proposition des niveaux d'énergie pour les trois sites que nous avons identifiés de l'ion Yb^{3+} dans la matrice de BCBF:Sr .

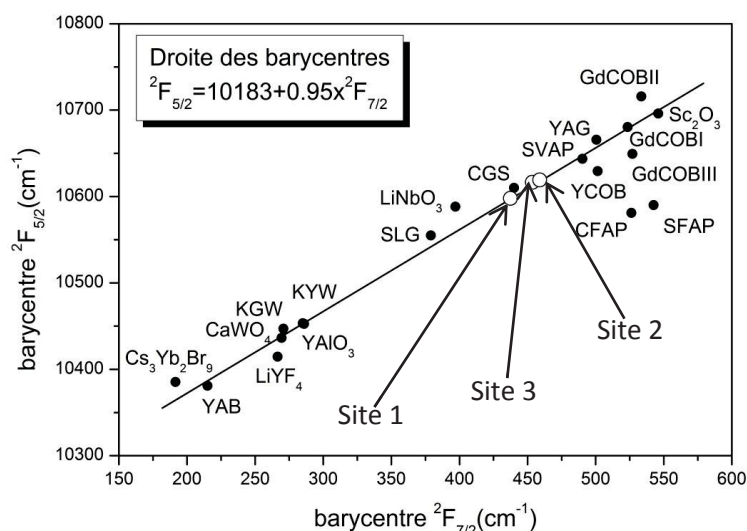


Figure 3.34 : Positionnement en énergie des barycentres des termes $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} dans plusieurs matrices. Les cercles vides représentent les trois sites que nous avons identifiés pour la matrice de *BCBF: Sr*.

3.3.2.2 Matrice *LGSB*.

Concernant la matrice oxyde de *LGSB*, les spectres d'émission et d'absorption ont été réalisés sur un échantillon issu du corps du cristal *CZ02-5%Yb*, qui est fortement dopé du point de vue de l'analyse spectroscopique. Ainsi, même à basse température, les transitions présentent des largeurs spectrales bien plus élevées que pour la matrice de *BCBF* (environ $2nm$ pour l'échantillon de *LGSB* contre $0,1nm$ pour l'échantillon de *BCBF*, soit un facteur 20 environ). Les spectres d'absorption et d'émission sont reportés à la Figure 3.35.

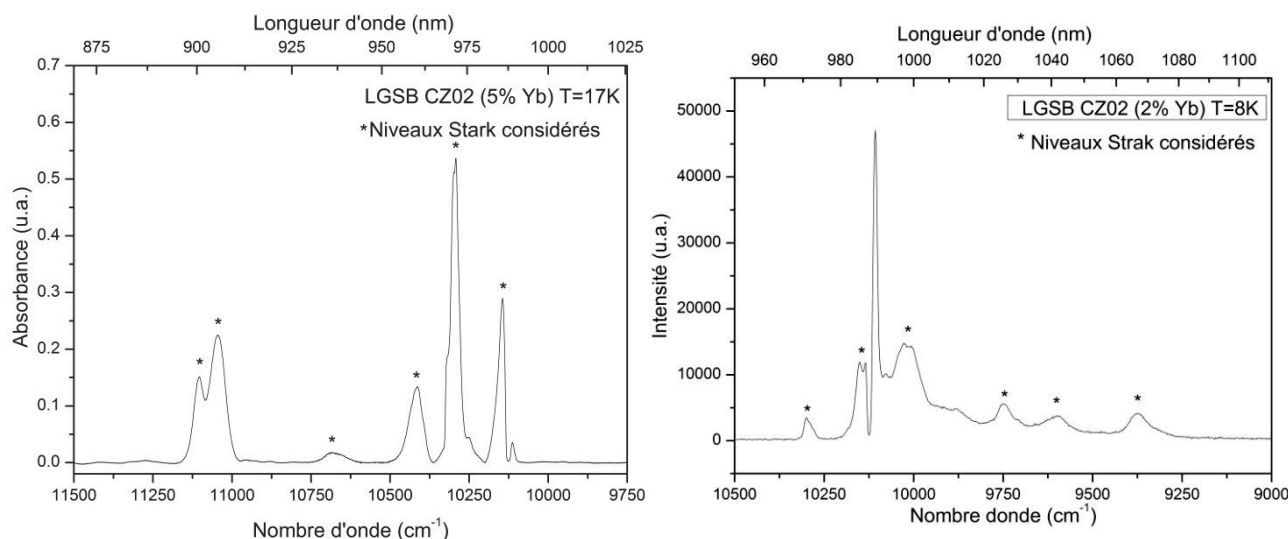


Figure 3.35 : Spectres d'absorption (gauche) et d'émission (droite) obtenus à basse température sur une tranche non orientée issue du cristal *LGSB: Yb(5%at) CZ02*. Les abscisses sont indiquées par valeur d'énergie décroissante.

À partir des analyses chimiques effectuées au Chapitre 2 (section 2.3.3.3 page 152), on pouvait penser que les ions ytterbium substituaient très majoritairement le site du scandium. Cependant, le spectre d'absorption de l'ion Yb^{3+} dans le *LGSB* présente deux familles de transition pouvant être attribuées à la transition zéro-line, vers $10140cm^{-1}$ ($986nm$) et $10290cm^{-1}$ ($972nm$).

Cela est en fait dû au fait que l'ion Yb^{3+} peut substituer tout aussi bien le scandium (Sc) que les autres terres-rares (TR pour La et Gd). En effet, dans la matrice de $YAB:Yb$, la transition zéro-line a été trouvée à $10188,5\text{ cm}^{-1}$ [25]. Dans la matrice de $Sc_2O_3:Yb$, cette transition zéro-line est trouvée à 10260 cm^{-1} [26]¹⁴ et $10232,5\text{ cm}^{-1}$ [27]. En comparant avec les données de la littérature, il est donc probable que les ions Yb^{3+} dans le site TR soient responsables du pic d'absorption à 10144 cm^{-1} tandis que ceux dans le site du Sc soient responsables du pic d'absorption centré à 10290 cm^{-1} . On observe néanmoins des épaulements de part et d'autre du pic à 10290 cm^{-1} qui peuvent être éventuellement attribués à des environnements différents.

À partir de ces spectres à basse température, nous pouvons proposer deux diagrammes d'énergie pour les ions Yb^{3+} dans le site TR et dans le site Sc (Figure 3.36). Comme précédemment, nous pouvons vérifier la vraisemblance de ces diagrammes en reportant ces points dans le graphique des barycentres (Figure 3.37). On voit alors que :

- pour le site TR , le point ne s'aligne pas exactement sur la droite, mais l'attribution reste vraisemblable (le barycentre du terme $^2F_{7/2}$ est attendu à $462,5\text{ cm}^{-1}$ et il est expérimentalement trouvé à $427,1\text{ cm}^{-1}$).
- pour le site Sc , on a un bon accord (le barycentre du terme $^2F_{7/2}$ est attendu à $443,5\text{ cm}^{-1}$ et il est expérimentalement trouvé à $441,5\text{ cm}^{-1}$).

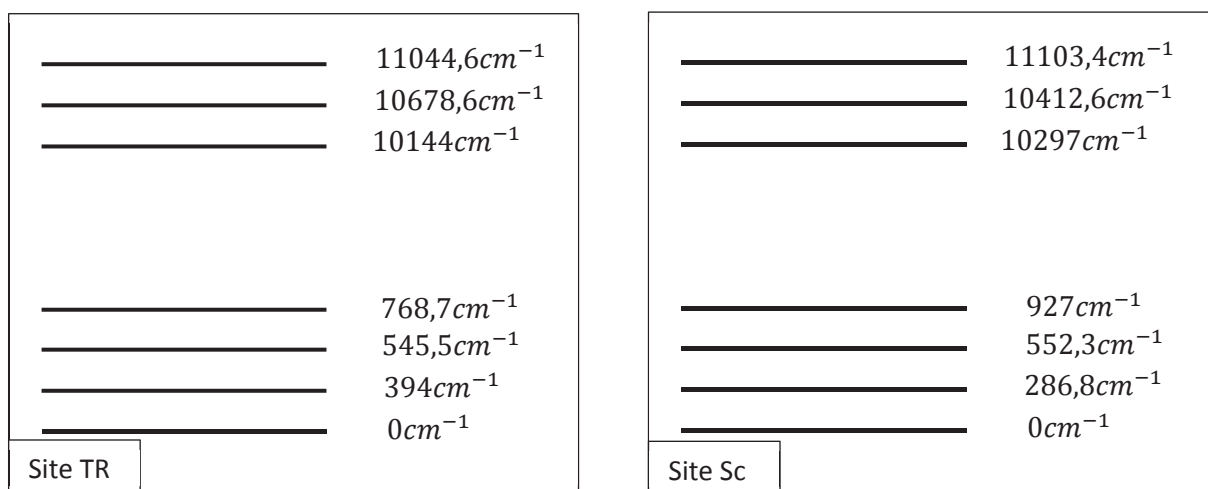


Figure 3.36 : Proposition des niveaux d'énergie pour les deux sites de l'ion Yb^{3+} dans la matrice de $LGSB$.

¹⁴ Dans [26], J.Lu et al. publient un diagramme des niveaux d'énergie à partir d'études spectroscopiques réalisées à température ambiante. Ainsi, la détermination des barycentres des deux termes de l'ion Yb^{3+} ne permet pas de positionner correctement cette matrice sur la droite des barycentres.

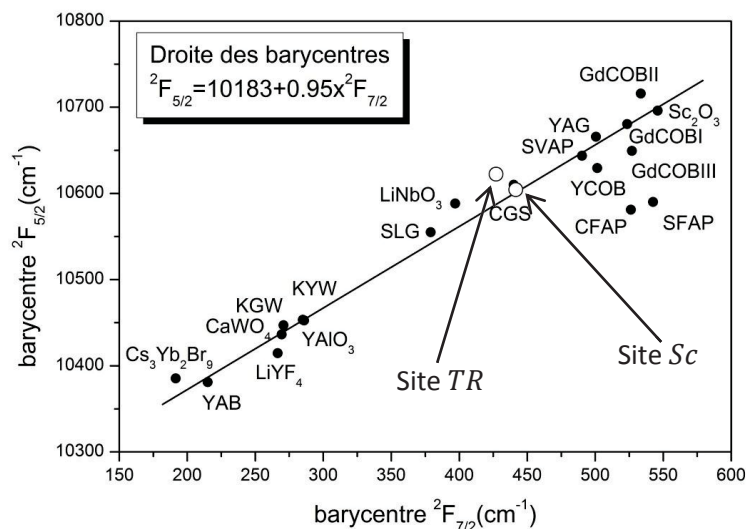


Figure 3.37 : Positionnement en énergie des barycentres des termes ${}^2F_{7/2}$ et ${}^2F_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} dans plusieurs matrices. Les cercles vides représentent les deux sites identifiés pour la matrice de LGSB.

La croissance et l'étude spectroscopique d'un cristal plus faiblement dopé devrait permettre d'affiner ces premiers résultats.

3.3.2.3 Matrice YCOB.

Nous nous sommes basés sur les résultats spectroscopiques obtenus par Xu [4] afin d'estimer les différents paramètres utiles au calcul de la section efficace d'émission (voir Annexe 1 page 259). Le diagramme d'énergie de l'ion Yb^{3+} dans la matrice de YCOB est reporté à la Figure 3.38.

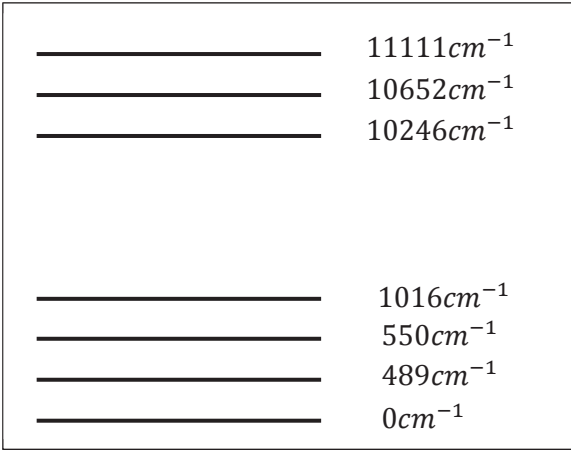


Figure 3.38 : Proposition des niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+} dans la matrice de YCOB [4].

L'étude spectroscopique à froid de la transition zéro-line (Figure 3.39) réalisée par Mougel dans [28] sur un échantillon de $\text{GdCOB}:\text{Yb}(7\%)$ révèle trois environnements pour l'ion luminescent, ce qui lui permet d'en déduire trois diagrammes d'énergie (Figure 3.40). Ces trois environnements correspondent au cas d'un ytterbium :

- dans le site de l'yttrium (site cristallographique 2a).
- dans le site du calcium 1 (site cristallographique 4b).
- dans le site du calcium 2 (site cristallographique 4b).

Cependant, l'étude RPE réalisée en section 3.3.1.2 page 186, nous a permis d'identifier seulement deux sites d'insertion pour les ions Yb^{3+} dans la matrice $YCOB$: un site majoritaire correspondant au site cristallographique 2a de l'ytterbium, et un site minoritaire correspondant au site cristallographique 4b du calcium. Il semblerait donc que pour des faibles taux de dopage en ions Yb^{3+} (0,05%at), seul un des deux sites du calcium soit occupé. En revanche, pour des taux de dopage plus élevés (7%at), les deux sites du calcium sont occupés.

Dans la mesure où les matrices de $GdCOB$ et de $YCOB$ présentent de grandes similitudes (similitude confirmée par un diagramme d'énergie de l'ion Yb^{3+} très proche [4]), le diagramme d'énergie de la Figure 3.38 représente en fait une « moyenne » sur les différents sites et les différents environnements de l'ion luminescent dans la matrice de $YCOB$.

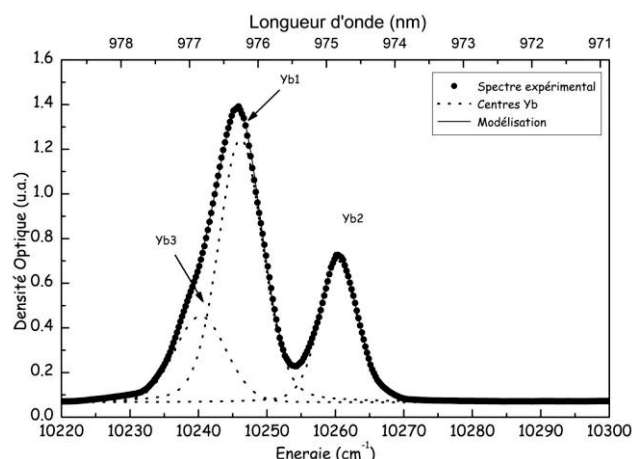


Figure 3.39 : Spectre d'absorption à 12K d'un échantillon de $GdCOB:Yb(7\%)$ dans la zone de zero-line, avec modélisation des trois environnements de l'ion Yb^{3+} [28].

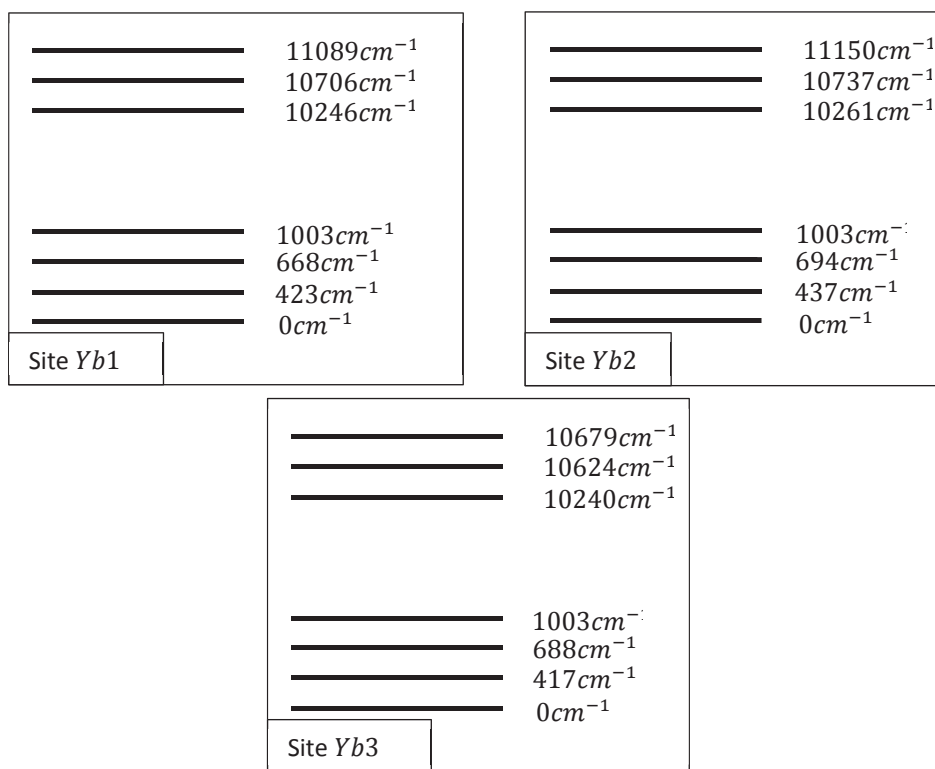


Figure 3.40 : Proposition des niveaux d'énergie pour les trois sites de l'ion Yb^{3+} dans la matrice de $GdCOB$ [28].

3.3.3 Sections efficaces.

L'Annexe 1 (page 259) de ce manuscrit présente la démarche pour évaluer les sections efficaces d'absorption, d'émission et de gain. **Ces différentes sections efficaces ont été évaluées sur les échantillons pouvant servir pour des tests d'émission laser infra-rouge.** Nous avons donc ici considéré un échantillon de $BCBF(2\%Sr - 2\%Yb)$ issu de la fin du corps du cristal CZ05 et un échantillon de $LGSB:Yb(4,7\%)$ issu du corps du cristal CZ02. Concernant le $YCOB$, nous reportons ici les résultats du travail de Xu [4] sur un échantillon dopé $13\%Yb$ et taillé pour l'accord de phase dans le plan (ZX) à la longueur d'onde fondamentale de $1023nm$.

3.3.3.1 Absorption en lumière polarisée.

3.3.3.1.1 Matrice $BCBF: Sr$.

Les sections efficaces d'absorption pour la polarisation σ et π de l'échantillon de $BCBF: Sr; Yb$ CZ05 sont reportées à la Figure 3.41, et sont comparées avec les données précédemment publiées dans [29]. La concentration en ions Yb^{3+} a été déterminée à $1,96 \times 10^{20} cm^{-3}$ ($2\%at$) par la méthode d'analyse ICP-AES (voir Chapitre 2 section 2.2.5.4.2 page 122). La forme des spectres ainsi que les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles données par la littérature [29].

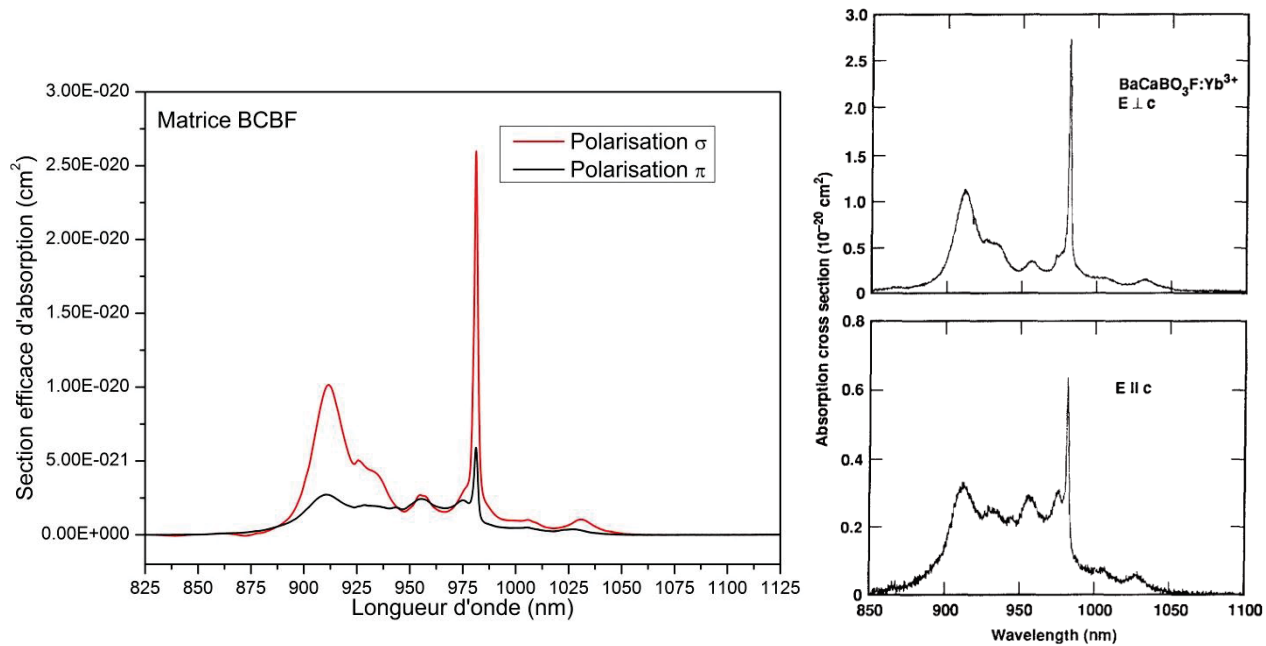


Fig. 1. Absorption spectra of $Yb:BCBF$ with $E \perp c$ and $E \parallel c$. The pump band is at 912 nm.

Figure 3.41 : Sections efficaces d'absorption pour les polarisations σ et π sur l'échantillon de $BCBF(2\%Sr - 2\%Yb)$ CZ05 (gauche) et comparaison avec les données publiées dans [29] (droite).

La section efficace d'absorption en polarisation σ est de $2,6 \times 10^{-20} cm^2$ à $981,4nm$, et de $1,0 \times 10^{-20} cm^2$ à $911,6nm$. Ces valeurs sont plus élevées que pour la polarisation π (respectivement $0,59$ et $0,27 \times 10^{-20} cm^2$).

Les bandes d'absorption au-delà de $1000nm$ peuvent être attribuées aux ions Yb^{3+} qui peuplent le deuxième sous-niveau Stark du multiplet fondamental (entre 20 et 23% de ce sous-niveau est peuplé à $300K$).

3.3.3.1.2 Matrice *LGSB*.

Les sections efficaces d'absorption pour la polarisation σ et π de l'échantillon de *LGSB:Yb CZ02* sont reportées à la Figure 3.42, et sont comparées avec les données précédemment publiées pour un échantillon de *LSB:Yb* dans [30]. La concentration en ions Yb^{3+} a été déterminée à $2,1 \times 10^{20} cm^{-3}$ (4,7%at) par la méthode d'analyse ICP-AES (voir Chapitre 2 section 2.3.3.3 page 152).

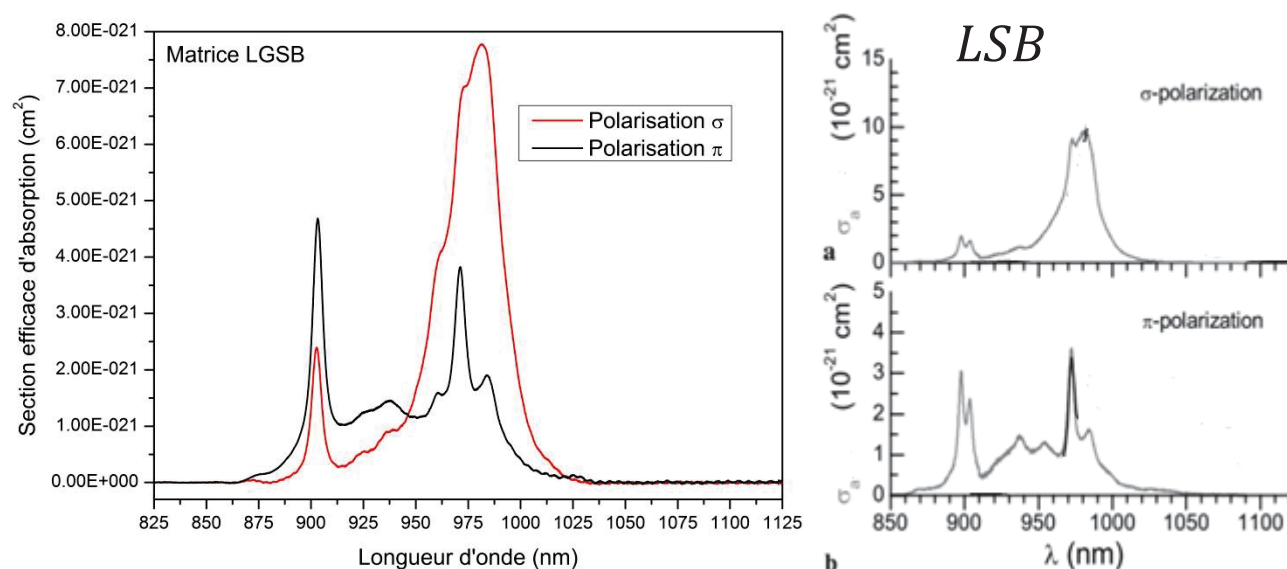


Figure 3.42 : Sections efficaces d'absorption pour les polarisations σ et π sur l'échantillon de *LGSB:Yb*(4,7%) CZ02 (gauche) et comparaison avec les données publiées pour un échantillon de *LSB:Yb* dans [30] (droite).

Bien que les groupes d'espace soient différents ($R32$ pour notre échantillon de *LGSB*, et $C_{2/c}$ pour l'échantillon de *LSB:Yb*¹⁵), la forme des spectres ainsi que les valeurs obtenues sont en bon accord. Ces sections efficaces sont nettement inférieures à celles de la matrice de *YAB:Yb* [31] (qui présente le même groupe d'espace $R32$ que la matrice de *LGSB*), pour laquelle on obtient une section efficace d'absorption de $3,4 \times 10^{-20} cm^2$ à $981 nm$ en polarisation σ (voir Figure 3.43).

Cela peut être expliqué par l'environnement local des ions ytterbium dans les différentes structures. Dans le cas du *YAB*, les ions ytterbium occupent uniquement les sites de l'yttrium (position de Wyckoff 3b de symétrie ponctuelle 32) représentés à la Figure 3.44 gauche [32]. Dans le cas du *LSB*, les ions ytterbium occupent à 70% les sites de scandium (position de Wyckoff 8f de symétrie ponctuelle 1) et à 30% les sites de lanthane (position de Wyckoff 4e de symétrie ponctuelle 2) [33], dont les polyèdres de coordination sont représentés à la Figure 3.44 droite. Malgré un groupe d'espace différent pour le *YAB* ($R32$) et pour le *LSB* ($C_{2/c}$), l'environnement du lanthane dans le *LSB* est proche de celui de l'yttrium dans le *YAB*, et l'environnement du scandium dans le *LSB* est proche de celui de l'aluminium dans le *YAB*.

Or les analyses ICP-AES (voir Chapitre 2 section 2.3.3.3 page 152) et les études spectroscopiques à basse température (voir section 3.3.2.2 page 202) révèlent que les ions ytterbium dans le *LGSB* s'insèrent majoritairement dans le site du scandium, mais aussi dans le site de la terre-rare. L'environnement des ions

¹⁵ Afin de vérifier que l'échantillon de *LGSB:Yb CZ02* utilisé pour ces études spectroscopiques présente bien un groupe d'espace non centrosymétrique, nous avons réalisé une rapide expérience de conversion de fréquence en irradiant l'échantillon par un faisceau laser à $1064 nm$. Dans la mesure où ce dernier émet un faisceau vert pour une seule orientation, nous pouvons confirmer que le groupe d'espace est effectivement $R32$.

Yb^{3+} dans le *LGSB* est donc plus proche de celui des ions ytterbium dans le *LSB* (d'où des sections efficaces similaires), que des ions ytterbium dans le *YAB*.

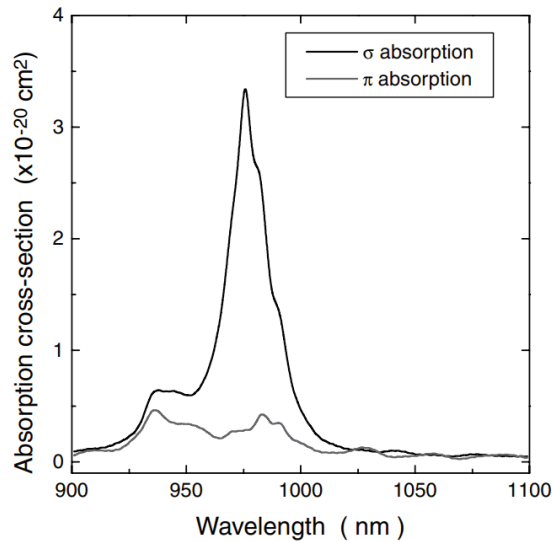


Figure 3.43 : Sections efficaces d’absorption en lumière polarisée pour un échantillon de *YAB:Yb* obtenu par la méthode TSSG [31].

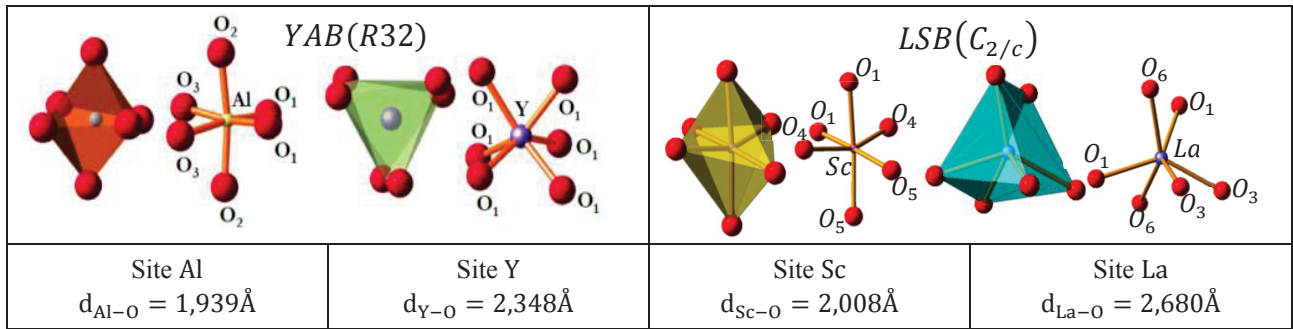


Figure 3.44 : À gauche, polyèdres de coordination de l’aluminium et de l’yttrium dans le *YAB* avec les distances moyennes *Al – O* et *Y – O* [32]. À droite, polyèdres de coordination du scandium et du lanthane dans le *LSB* avec les distances moyennes *Sc – O* et *La – O*.

La polarisation σ présente une section efficace d’absorption plus élevée dans la gamme 950-1050nm. En revanche, dans la gamme 850-950nm, c’est la polarisation π qui présente une plus grande section efficace d’absorption. Les maximums sont obtenus à 980,6nm pour la polarisation σ (section efficace d’absorption de $0,77\times10^{-20}cm^2$) et à 903,2nm pour la polarisation π (section efficace d’absorption de $0,47\times10^{-20}cm^2$).

Les bandes d’absorption au-delà de 1000nm peuvent être attribuées aux ions Yb^{3+} qui peuplent le deuxième sous-niveau Stark du multiplet fondamental (19% d’occupation pour les ions luminescents dans le site du scandium et 12% pour ceux dans le site des terres-rares).

3.3.3.1.3 Matrice *YCOB*.

Les sections efficaces d’absorption pour la matrice de *YCOB:Yb* (13%) pour un échantillon taillé en condition d’accord de phase dans le plan *ZX* à 1023nm sont reportées à la Figure 3.45. La teneur en ions Yb^{3+} a été déterminée à $5,8\times10^{20}cm^{-3}$ par la méthode d’analyse ICP-AES.

On note une section efficace d'absorption plus élevée pour la polarisation parallèle à l'axe diélectrique Y (et donc perpendiculaire à la direction de propagation qui se trouve dans le plan ZX) dans la zone autour de $980nm$ mais, en-dessous de $950nm$, c'est la polarisation perpendiculaire à l'axe diélectrique Y qui présente une section efficace d'absorption supérieure.

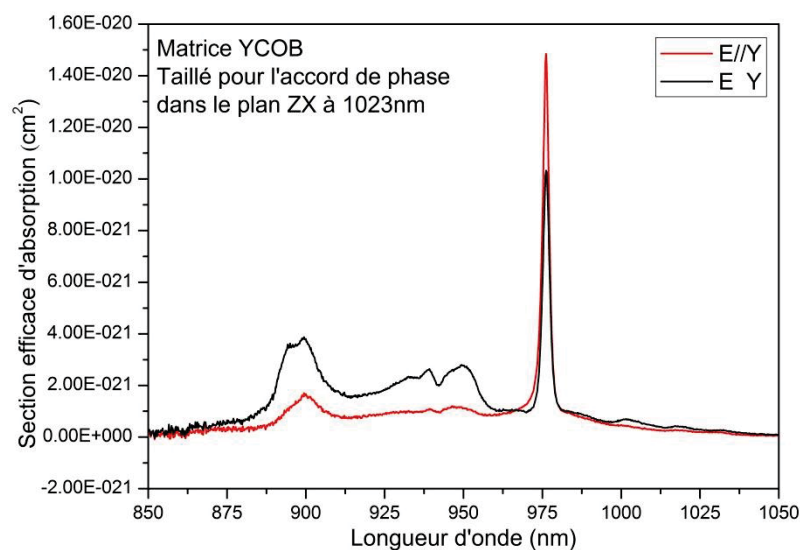


Figure 3.45 : Section efficace d'absorption pour les polarisations parallèle et perpendiculaire à l'axe diélectrique Y pour un échantillon de $YCOB:Yb(13\%)$ taillé pour l'accord de phase dans le plan ZX à $1023nm$ [4].

Le taux d'occupation du deuxième sous-niveau Stark du multiplet fondamental par les ions Yb^{3+} est estimé à environ 8% (moyenne sur l'ensemble des sites), et est responsable des faibles bandes d'absorption au-delà de $1000nm$.

3.3.3.1.4 Comparaison des sections efficaces d'absorption.

Les tableaux ci-dessous reportent les valeurs maximales des sections efficaces d'absorption des différents états de polarisation pour les trois matrices étudiées, dans les zones autour de 980 et de $900nm$, ce qui correspond aux principales zones d'émission des diodes laser commerciales de pompage à base de semi-conducteur $InGaAs$.

Matrice	Longueur d'onde (nm)	Etat de polarisation	Section efficace d'absorption ($10^{-20}cm^2$)	Largeur de bande à mi-hauteur (nm)
$BCBF(2\%Sr - 2\%Yb)$ (échantillon CZ05)	981,4	$\sigma(\vec{E} \perp \vec{c})$	2,6	2,2
	981,3	$\pi(\vec{E} // \vec{c})$	0,59	2,7
$LGSB:Yb(4,7\%)$ (échantillon CZ02)	981,5	$\sigma(\vec{E} \perp \vec{c})$	0,78	~ 20
	971,3	$\pi(\vec{E} // \vec{c})$	0,38	5
$YCOB:Yb(13\%)$ taillé pour l'accord de phase dans le plan ZX à $1023nm$ [4]	976,2	$\vec{E} // \vec{Y}$	1,48	2,6
	976,2	$\vec{E} \perp \vec{Y}$	1,04	2,8

Tableau 3.13 : Valeurs maximales des sections efficaces d'absorption de l'ion Yb^{3+} en lumière polarisée des trois matrices étudiées autour de $980nm$ à température ambiante.

Matrice	Longueur d'onde (nm)	Etat de polarisation	Section efficace d'absorption (10^{-20}cm^2)	Largeur de bande à mi-hauteur (nm)
<i>BCBF</i> (2% <i>Sr</i> – 2% <i>Yb</i>) (échantillon CZ05)	911,6	$\sigma (\vec{E} \perp \vec{c})$	1,0	~19
	910,6	$\pi (\vec{E} // \vec{c})$	0,27	~16
<i>LGSB:Yb</i> (4,7%) (échantillon CZ02)	902,7	$\sigma (\vec{E} \perp \vec{c})$	0,24	5,4
	903,2	$\pi (\vec{E} // \vec{c})$	0,47	5,4
<i>YCOB:Yb</i> (13%) taillé pour l'accord de phase dans le plan ZX à 1023nm [4]	899,6	$\vec{E} // \vec{Y}$	0,16	~16
	899,4	$\vec{E} \perp \vec{Y}$	0,39	~16

Tableau 3.14 : Valeurs maximales des sections efficaces d'absorption de l'ion Yb^{3+} en lumière polarisée des trois matrices étudiées autour de 900nm à température ambiante.

L'ion Yb^{3+} dans les matrices de *BCBF* et de *YCOB* présente une raie d'absorption fine dans la zone autour de 980nm et des bandes plus larges dans la zone autour de 900nm sans doute dues à la superposition de plusieurs raies. En revanche, dans la matrice de *LGSB*, l'ion Yb^{3+} présente un comportement inverse. Parmi les trois matrices étudiées, le *BCBF: Sr; Yb* présente des sections efficaces plus élevées que les matrices *YCOB: Yb* et *LGSB: Yb*.

3.3.3.2 Emission en lumière polarisée.

La méthode de calcul des sections efficaces d'émission en lumière polarisée est décrite dans l'Annexe 1 page 259.

3.3.3.2.1 Matrice *BCBF: Sr*.

La Figure 3.46 reporte les sections efficaces d'émission de l'échantillon de *BCBF* (2%*Sr* – 2%*Yb*) calculées par la méthode de Réciprocité (RM) et par la méthode Fuchtbauer-Ladenburg (FL) sans tenir compte des phénomènes de réabsorption au sein de l'échantillon pour chaque état de polarisation (σ gauche et π droite). Dans la mesure où nous avons mis en évidence au moins trois sites d'ytterbium (section 3.3.2.1 page 199), nous avons considéré un site « moyen » correspondant à une moyenne des niveaux d'énergie des trois solutions pour le calcul des fonctions de partition.

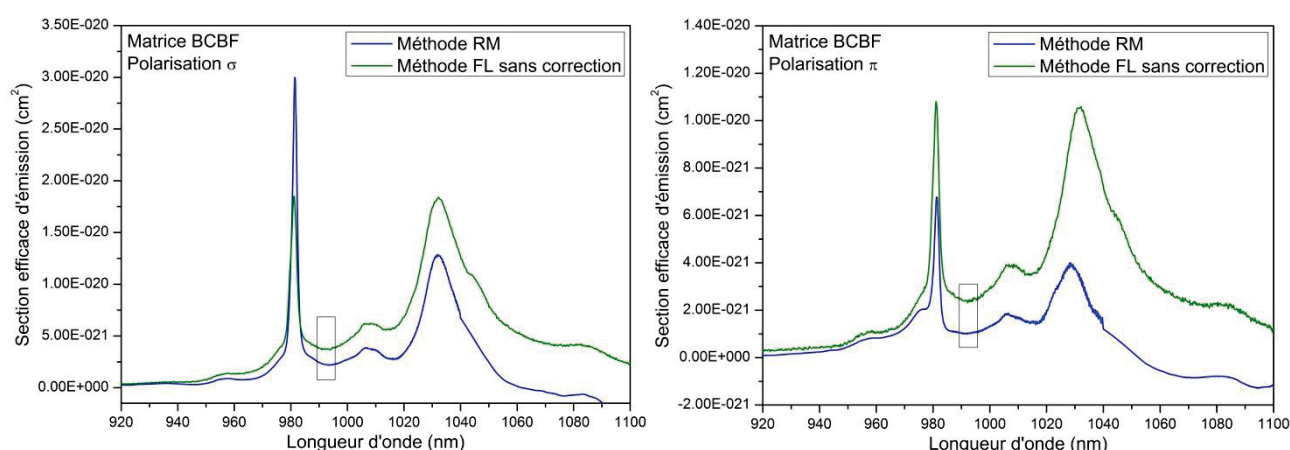


Figure 3.46 : Comparaison des sections efficaces d'émission en polarisation σ (gauche) et π (droite) pour la matrice de *BCBF* (2%*Sr* – 2%*Yb*) calculées par la méthode RM et par la méthode FL sans tenir compte des phénomènes de réabsorption. Zone de raccord possible entre les deux méthodes en encadré.

Comme décrit dans l'Annexe 1 page 259, ces deux méthodes doivent donner le même résultat au moins sur une certaine gamme de longueur d'onde, loin des principales raies d'absorption et d'émission. D'après les spectres de la Figure 3.46, la gamme de longueur d'onde [990nm – 1000nm] devrait convenir.

On obtient ainsi les facteurs correctifs $A_{BCBF,\sigma} = 0,63$ et $A_{BCBF,\pi} = 0,47$. Le temps de vie effectif τ_{eff} ainsi obtenu est de $1,1ms$ pour la polarisation σ et de $1,3ms$ pour la polarisation π ($\tau_{rad} = 0,67ms$ calculé à partir du spectre d'absorption), ce qui est assez proche du temps de vie expérimental τ_{exp} obtenu sur monocristal ($1,20ms$).

Les sections efficaces d'émission recalculées pour les deux polarisations sont reportées en Figure 3.47.

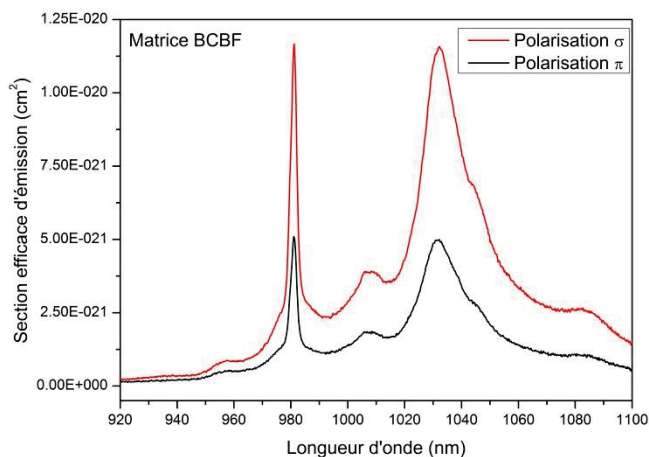


Figure 3.47 : Sections efficaces d'émission pour les deux états de polarisation obtenues par combinaison des méthodes RM et FL dans la matrice de *BCBF* (2%*Sr* – 2%*Yb*).

3.3.3.2 Matrice *LGSB:Yb*.

Comme précédemment, les sections efficaces d'émission calculées ci-dessous pour un échantillon de *LGSB:Yb* (4,7%) par la méthode de FL ne prennent pas en compte les phénomènes de réabsorption. Pour le calcul par la méthode RM, nous nous sommes basés sur un site « moyen ». La Figure 3.48 reporte ces différentes sections efficaces en lumière polarisée.

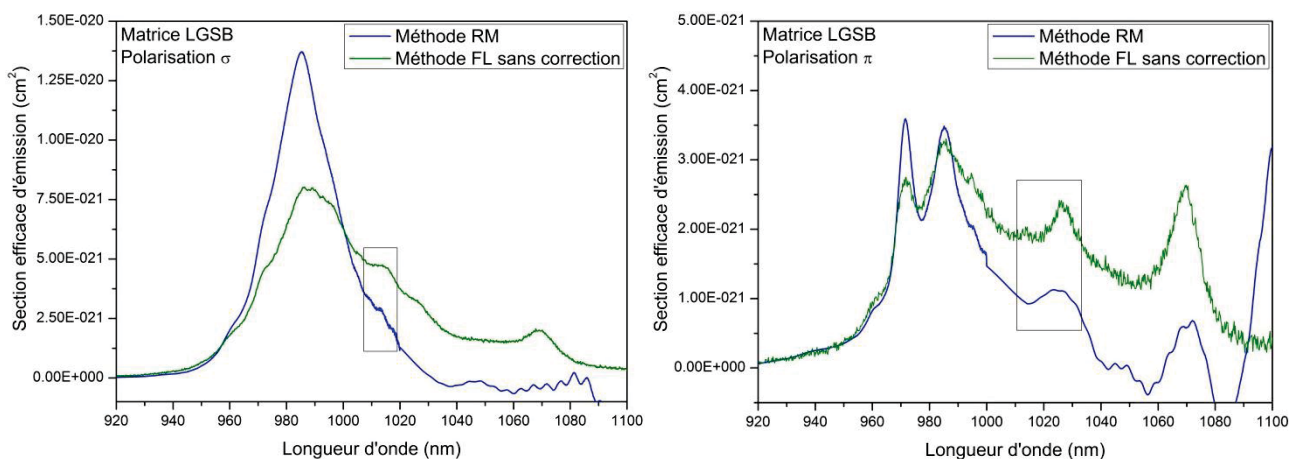


Figure 3.48 : Comparaison des sections efficaces d'émission calculées par les méthodes RM et FL pour l'état de polarisation σ (gauche) et π (droite) de l'échantillon *LGSB:Yb* (4,7%) CZ02. Zone de raccord potentielle entre les deux méthodes en encadré.

Les sections efficaces d'émission de la matrice de *LGSB:Yb* sont très semblables à celles du *LSB:Yb* (Figure 3.49 droite) malgré un groupe d'espace différent. Les sections efficaces d'émission du *YAB:Yb* (même groupe d'espace que *LGSB:Yb*) sont supérieures d'un ordre de grandeur (Figure 3.49 gauche [31]).

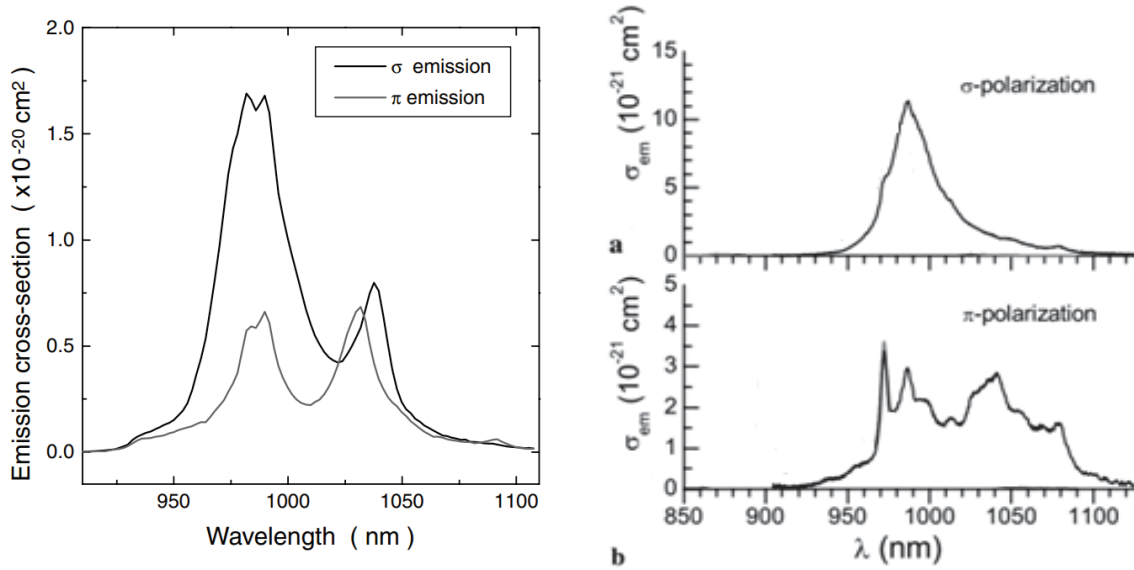


Figure 3.49 : À gauche, sections efficaces d'émission en lumière polarisée pour un échantillon de YAB:Yb obtenu par la méthode TSSG [3134]. À droite, sections efficaces d'émission en lumière polarisée (courbes noires) pour un échantillon de

Dans le cas du LGSB:Yb, il est assez difficile d'identifier une zone de raccord valable pour les deux méthodes. En effet, si l'on choisit une zone de raccord vers 1030 nm , on obtient un coefficient correctif $A_{LGSB} \rightarrow 0$ et donc $\tau_{eff} \rightarrow +\infty$, ce qui est impossible. Nous avons finalement choisi la zone autour de 1010 nm , pour effectuer le raccord entre les deux méthodes (voir zones encadrées à la Figure 3.48), car les spectres de sections efficaces d'émission calculés par les méthodes RM et FL ont des allures proches jusqu'à 1020 nm . On obtient alors les facteurs correctifs $A_{LGSB,\sigma} = 0,63$ et $A_{LGSB,\pi} = 0,7$, qui conduisent à des temps de vie effectifs de $1,65 \text{ ms}$ pour la polarisation σ et de $1,48 \text{ ms}$ pour la polarisation π ($\tau_{rad} = 1,04 \text{ ms}$; calcul à partir du spectre d'absorption). Le fait d'obtenir un temps de vie effectif plus grand que le temps de vie expérimental ($1,54 \text{ ms}$) pour la polarisation σ traduit en fait la difficulté à raccorder les deux méthodes pour cet état de polarisation.

On obtient alors les spectres de section efficace suivant, pour les polarisations σ et π .

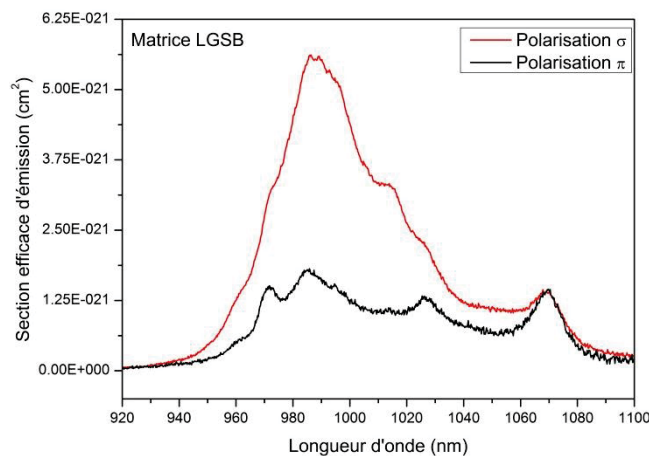


Figure 3.50 : Sections efficaces d'émission pour les deux états de polarisation obtenues par combinaison des méthodes RM et FL dans la matrice de LGSB:Yb(4,7%) CZ02.

3.3.3.2.3 Matrice *YCOB:Yb*.

La Figure 3.51 reporte les sections efficaces d'émission de l'échantillon de *YCOB:Yb*(13%) (taillé pour l'accord de phase dans le plan ZX à 1023nm) de [4] calculées pour chaque état de polarisation par la méthode RM (gauche) et par la méthode FL sans tenir compte des phénomènes de réabsorption au sein de l'échantillon (droite).

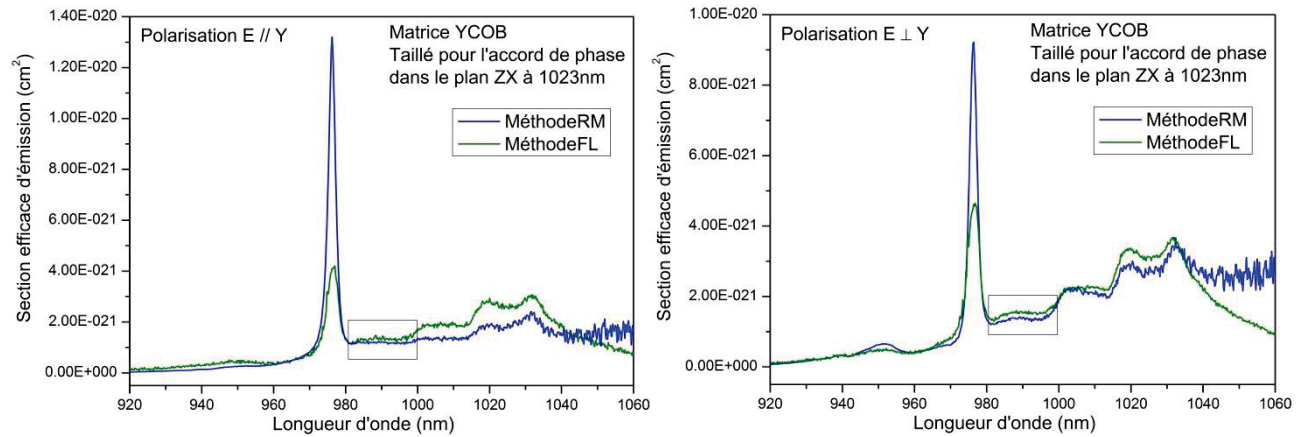


Figure 3.51 : Comparaison des sections efficaces d'émission calculées par les méthodes RM et FL pour l'état de polarisation $\vec{E} // \vec{Y}$ (gauche) et $\vec{E} \perp \vec{Y}$ (droite) de l'échantillon *YCOB:Yb*(13%) taillé pour l'accord de phase dans le plan ZX. Zone de raccord potentielle entre les deux méthodes en encadré.

Dans le cas de la matrice *YCOB:Yb*, on obtient une zone de raccord convenable entre 990nm et 1000nm (Figure 3.51), ce qui conduit à un coefficient correctif de $A_{YCOB} = 0,93$, soit un temps de vie effectif τ_{eff} de 2,4ms ($\tau_{rad} = 2,2ms$ et $\tau_{exp} = 2,7ms$). Les spectres de section efficace d'émission combinant les deux méthodes sont reportés à la Figure 3.52.

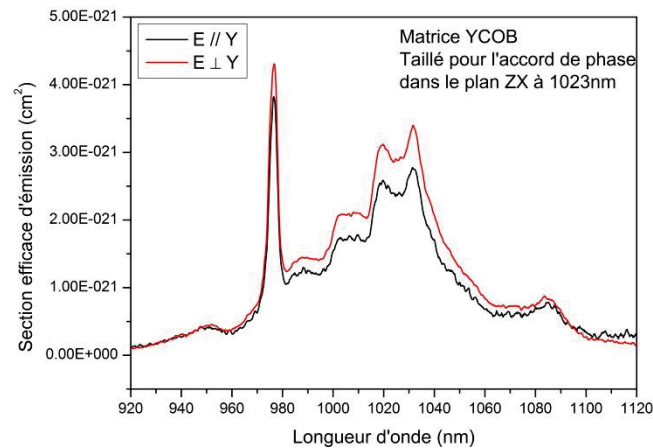


Figure 3.52 : Sections efficaces d'émission pour les deux états de polarisation obtenues par combinaison des méthodes RM et FL dans la matrice de *YCOB:Yb*.

3.3.3.2.4 Comparaison des sections efficaces d'émission.

Le Tableau 3.15 ci-dessous regroupe les valeurs des sections efficaces d'émission pour les principales raies d'émission (outre la zéro-phonon) pour les différentes matrices étudiées et pour chaque état de polarisation.

Matrice		<i>BCBF</i> (2% <i>Sr</i> – 2% <i>Yb</i>)			<i>LGSB</i> : <i>Yb</i> (4,7%)			<i>YCOB</i> : <i>Yb</i> (13%) AP plan <i>ZX</i> @ 1023nm [4]		
Longueur d'onde (nm)		1008	1032	1082	1014	1026	1070	1020	1032	1085
Section efficace d'émission (10 ⁻²¹ cm ²)	Polarisation \perp ou σ	3,86	11,5	2,62	3,27	2,3	1,4	3,07	3,42	0,82
	Polarisation // ou π	1,83	5,0	1,05	1,1	1,32	1,4	2,69	2,81	0,84

Tableau 3.15 : Sections efficaces d'émission de l'ion Yb^{3+} en lumière polarisée pour les différentes matrices étudiées.

La condition d'auto-doublage de fréquence (tout comme la GSH de type I) pour un cristal uniaxe négatif (cas du *LGSB* et du *BCBF*) correspond à une interaction *ooe*, c'est-à-dire à une onde fondamentale de polarisation ordinaire (polarisée perpendiculairement à l'axe cristallographique \vec{c}) et à une onde doublée de polarisation extraordinaire (polarisée selon l'axe \vec{c}). Dans le cas du *BCBF*, c'est la configuration σ ($\vec{E} \perp \vec{c}$) qui est compatible avec un accord de phase de type I, et c'est justement celle qui présente les sections efficaces d'émission les plus importantes sur toute la gamme spectrale d'émission de l'ion Yb^{3+} . De plus, on peut noter une forte anisotropie entre les deux états de polarisation ce qui permettra *a priori* d'éviter des fluctuations de la polarisation de l'émission laser infra-rouge.

Dans le cas de la matrice de *YCOB*, l'auto-doublage de fréquence se fait avec une onde fondamentale ordinaire polarisée perpendiculairement à l'axe diélectrique \vec{Y} (dans le plan *ZX*) et l'onde générée est polarisée selon \vec{Y} . Les sections efficaces d'émission de l'ion Yb^{3+} sont relativement anisotropes jusqu'à 1060nm. Au-delà, il n'y a pas de polarisation privilégiée pour l'émission laser qui pourrait alors, en fonction des pertes de la cavité laser, osciller entre une direction perpendiculaire et parallèle à l'axe \vec{Y} . Cela pourrait être la cause de l'auto-doublage de fréquence instable observé par Xu dans [4], et qui sera plus amplement discuté en section 3.5 Page 233.

Dans le cas du *LGSB*, la section efficace d'émission pour une polarisation σ n'est maximale qu'en-dessous de 1060nm. Au-delà, les sections efficaces d'émission sont relativement proches, ce qui n'est pas très favorable pour obtenir une émission laser infra-rouge stable, et donc a fortiori un auto-doublage de fréquence stable.

Parmi les trois matrice étudiées, la matrice de *BCBF*:*Sr*:*Yb* présente les sections efficaces d'émission les plus élevées.

3.3.3.3 Sections efficaces de gain.

Les sections efficaces de gain pour chacune des trois matrices et pour chaque état de polarisation ont été calculées et sont présentées dans les figures ci-dessous. Ces valeurs de section efficace de gain sont valables uniquement dans le cas d'une cavité laser sans perte à la fois de la part des différents éléments optiques que du milieu amplificateur (puisque la section efficace d'émission utilisée pour ce calcul ne tient pas compte des phénomènes de réabsorption). Cette section efficace de gain se calcule selon la formule (voir Chapitre 1, section 1.3.3 page 31 et Annexe 1 page 259) :

$$\sigma_g(\lambda) = \beta \sigma_{em}(\lambda) - (1 - \beta) \sigma_{abs}(\lambda) \quad \text{Eq. 3.17}$$

Pour un taux d'inversion de population β donné, l'effet laser peut avoir lieu pour toute longueur d'onde où la section efficace de gain est positive. L'amplification par le milieu sera d'autant plus importante

que la valeur du gain sera grande. Pour les trois matrices considérées, on peut donc avoir un effet laser au-delà de 1000nm si $\beta \geq 0,25$.

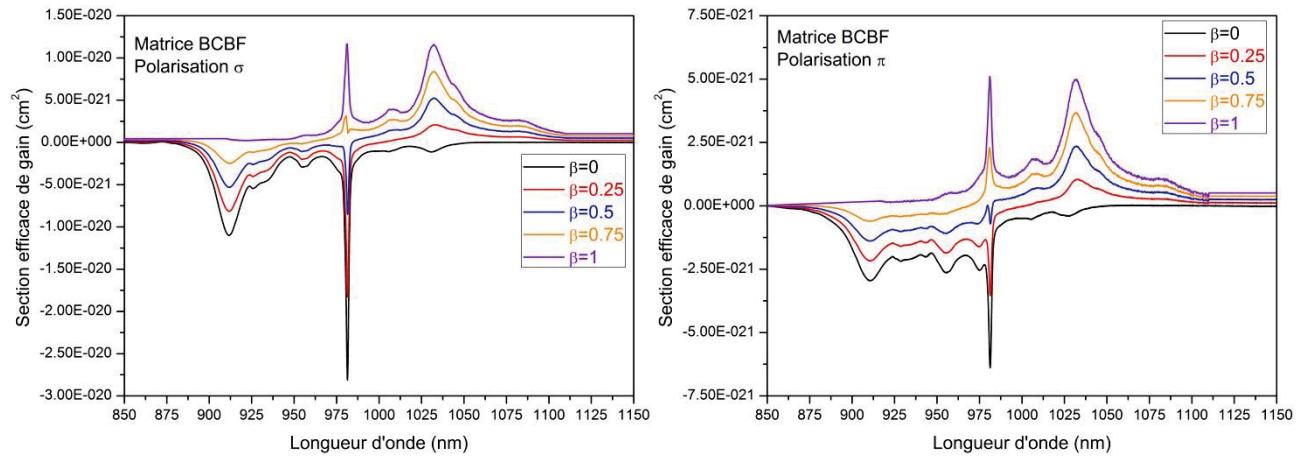


Figure 3.53 : Sections efficaces de gain en lumière polarisée σ (gauche) et π (droite) dans la matrice de *BCBF* ($2\%\text{Sr} - 2\%\text{Yb}$) pour différents taux d'inversion de population β .

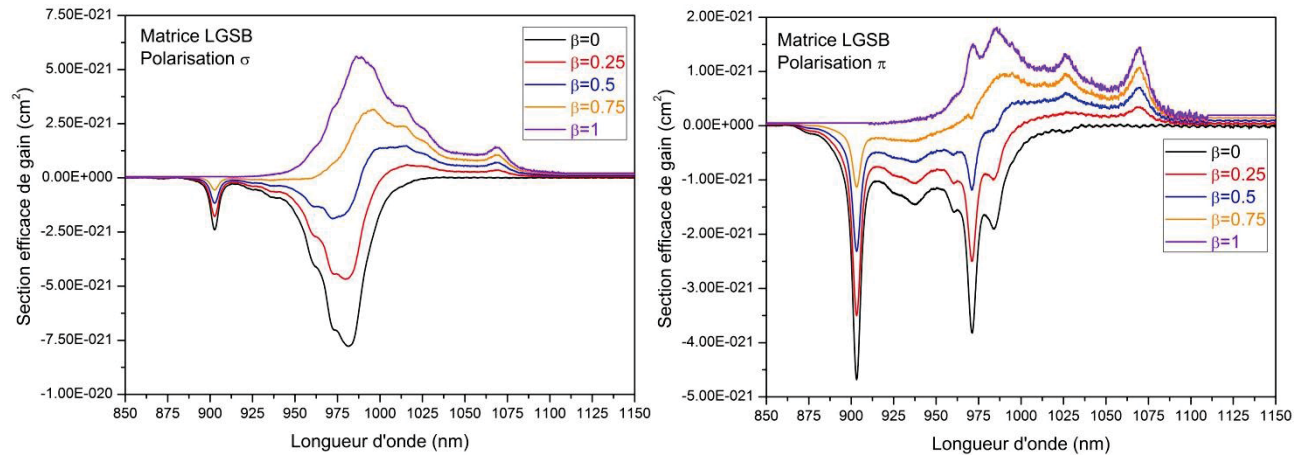


Figure 3.54 : Sections efficaces de gain en lumière polarisée σ (gauche) et π (droite) dans la matrice de *LGSB: Yb*(4, 7%) pour différents taux d'inversion de population β .

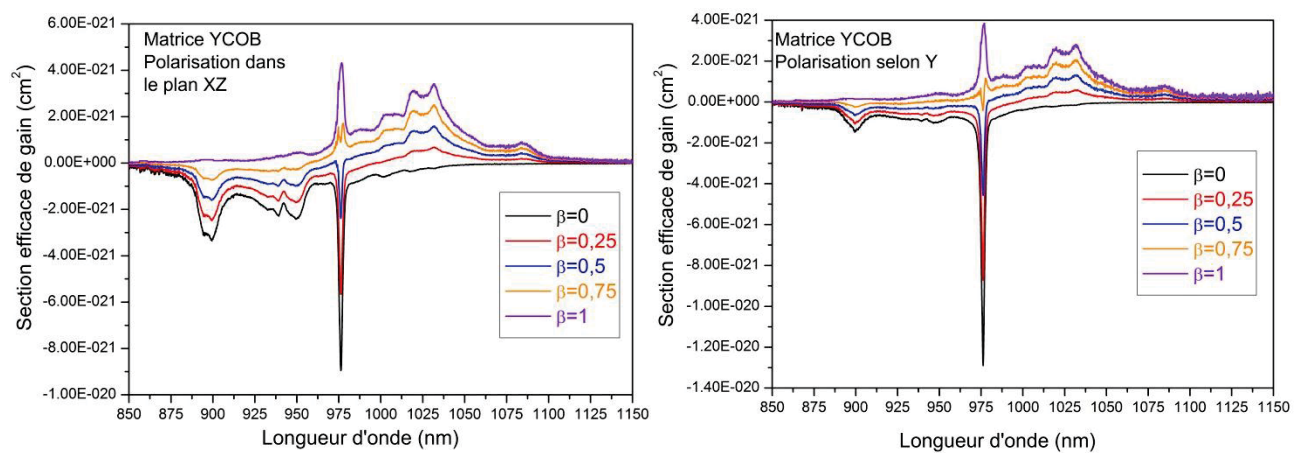


Figure 3.55 : Sections efficaces de gain en lumière polarisée $\vec{E} \perp \vec{Y}$ (gauche) et $\vec{E} // \vec{Y}$ (droite) dans la matrice de *YCOB: Yb*(13%) pour différents taux d'inversion de population β [4].

Comparativement à la matrice de *BCBF*($2\%\text{Sr} - 2\%\text{Yb}$), la section efficace de gain est relativement plate pour *YCOB: Yb*(13%) et *LGSB: Yb*(4,7%) au-delà de 1050nm . Ainsi, l'accordabilité de l'émission laser de la matrice *YCOB: Yb* dans cette gamme de longueurs d'onde est plus importante, ce qui est plutôt

un inconvénient pour les applications visées. En effet, l'auto-doublage de fréquence n'est accessible, comme tout autre phénomène non linéaire quadratique, que sur une plage spectrale restreinte (pour une orientation particulière du cristal non linéaire).

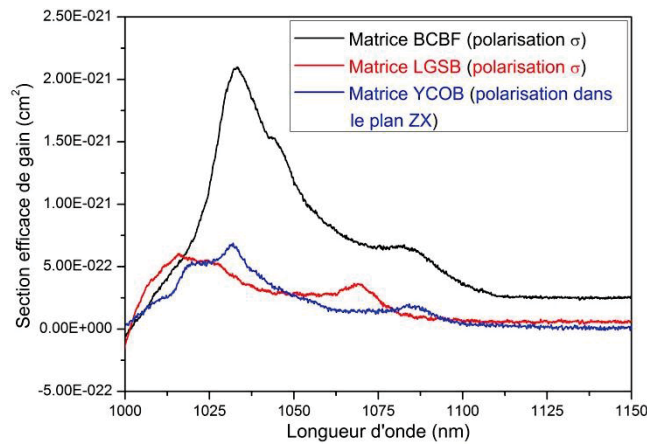


Figure 3.56 : Sections efficaces de gain comparées pour les trois matrices pour un taux d'inversion de population $\beta = 0,25$ et pour l'état de polarisation $\vec{E} \perp \vec{c}(\sigma)$ ou $\vec{E} \perp \vec{Y}$.

3.4 Emission laser infra-rouge.

3.4.1 Comparaison des paramètres laser.

Au Chapitre 1 section 1.3.3 page 31, nous avons défini plusieurs paramètres qui permettent de comparer le potentiel « laser » d'une matrice. Dans le Tableau 3.16 ci-dessous, nous avons reporté pour les trois matrices étudiées ces différents paramètres, que nous avons comparés à ceux de la matrice de $YAB:Yb$.

Du seul point de vue spectroscopique, les matrices de $BCBF(2\%Sr; 2\%Yb)$ et de $YAB:Yb$ présentent des propriétés similaires quant à l'émission laser infra-rouge autour de $1\mu m$, malgré un paramètre β_{min} plus élevé pour le $BCBF$ (8% à $1032nm$ contre 4,6% à $1040nm$ pour le $YAB:Yb$). Néanmoins, la matrice de $BCBF:Yb$ n'est pas encore disponible avec une qualité cristalline suffisante pour être vraiment compétitive avec la matrice de $YAB:Yb$.

À l'exception du temps de vie radiatif ($2,2ms$ pour le $YCOB:Yb$ contre seulement $0,68ms$ pour le $YAB:Yb$), les propriétés spectroscopiques et laser de l'ion Yb^{3+} dans la matrice de YAB sont plus favorables (des sections efficaces deux fois plus élevées, et une anisotropie plus marquée) à l'émission laser dans le proche infra-rouge que dans la matrice de $YCOB$.

Comparativement à la matrice de $YAB:Yb$, la matrice de $LGSB:Yb$ présente des sections efficaces d'absorption et d'émission plus faible (environ 4 fois plus petites). Ainsi, malgré un paramètre β_{min} plus petit (1,7% à $1032nm$ pour le $LGSB$), on est en mesure d'attendre un moins bon potentiel laser par rapport au $YAB:Yb$, à qualité cristalline égale.

Matrice	<i>BCBF: Sr; Yb</i>		<i>LGSB: Yb</i>		<i>YCOB: Yb</i> AP plan ZX @ 1023nm		<i>YAB: Yb</i> [34]
Taux de dopage	2%at ($1,96 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)		5%at ($2,1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)		13%at ($5,8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)		5,6%at ($3,1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)
λ_{pompe} (nm)	981,4		981,5		976,2		975
σ_{abs} (10^{-21}cm^2) pour λ_{pompe}	28,1 (polarisation σ)		7,8 (polarisation σ)		14,8 (polarisation $\vec{E} // \vec{Y}$)		34 (polarisation σ)
λ_{em} (nm)	1032	1082	1026	1070	1032	1085	1040
σ_{em} (10^{-21}cm^2) pour λ_{em}	11,5 (polarisation σ)	5,0 (polarisation σ)	2,3 (polarisation σ)	1,4 (polarisation π)	3,4 (polarisation $\vec{E} // \vec{Y}$)	0,8 (polarisation $\vec{E} // \vec{Y}$ ou $\vec{E} \perp \vec{Y}$)	8 (polarisation σ)
β_{min} (%) pour λ_{em}	8	0,02	1,7	0,07	7,1	3,3	4,6
τ_{rad} (ms)	0,67		1,04		2,17		0,68
I_{sat} ($\text{kW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	10,7		24,9		6,3		8,8
I_{min} ($\text{kW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0,86	0,002	0,42	0,02	0,45	0,21	0,41
R_Q (%)	95,1	90,7	95,7	91,7	94,6	90	93,7

Tableau 3.16 : Paramètres lasers pertinents pour les matrices de *BCBF*, de *LGSB*, de *YCOB* et de *YAB* dopées par des ions Yb^{3+} . Les différents paramètres sont définis au Chapitre 1 section 1.3.3 page 31

3.4.2 Emission laser dans la matrice de *BCBF: Sr; Yb*.

Un échantillon issu du corps du cristal CZ 05, d'ouverture $5 \times 5 \text{mm}^2$ et d'épaisseur 2,11mm le long de l'axe \vec{c} , a été utilisé pour caractériser l'émission laser autour de $1 \mu\text{m}$ dans la matrice de *BCBF* substituée au strontium (2%) et dopée par des ions Yb^{3+} à hauteur de $1,96 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ (2%at ; Figure 3.57).

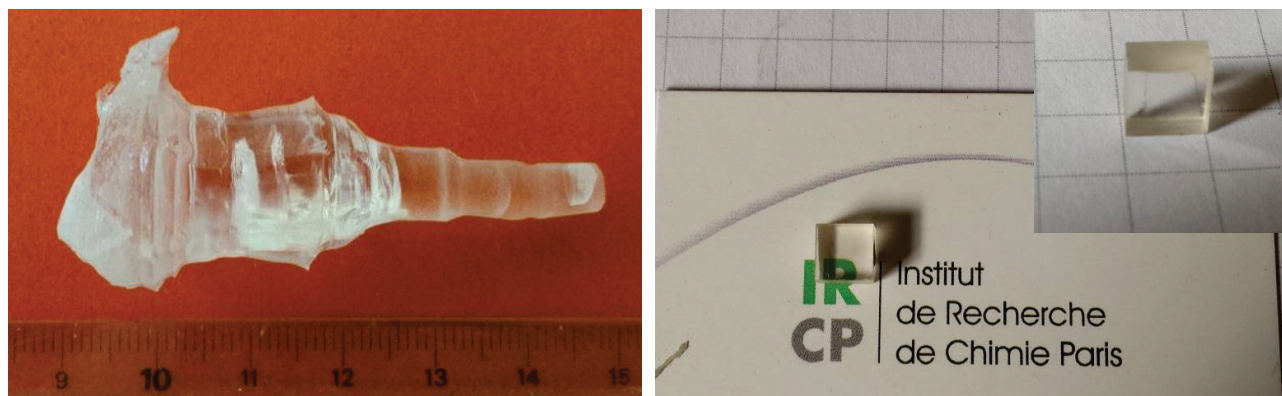


Figure 3.57 : Cristal de *BCBF: Sr; Yb* CZ 05 (gauche) et pièce orientée σ (axe \vec{c} perpendiculaire à la face polie) utilisée pour caractériser l'émission laser autour de $1 \mu\text{m}$ (droite).

Le schéma expérimental est détaillé en Figure 3.58. La source d'excitation est une diode laser à base de semi-conducteur *InGaAs* de la marque LIMO, couplée à une fibre optique de $200 \mu\text{m}$ de diamètre et d'ouverture numérique 0,22, pouvant émettre jusqu'à 30W de puissance à 980nm . Étant donné la forte divergence en sortie de la fibre, le faisceau de pompe est collimaté au sein de l'échantillon à l'aide de deux

lentilles achromatiques de 50mm de diamètre (focales $f_1 = 150\text{mm}$ et $f_2 = 100\text{mm}$). Le miroir d'entrée M_e est un miroir plan de 2,5mm de diamètre qui est traité antireflet (AR) dans la gamme 1030 – 1100nm et qui transmet plus de 95% dans la gamme 830 – 985nm. L'échantillon est refroidi et maintenu à une température de 6,66°C au cours des tests laser grâce à un élément Peltier. Le miroir de sortie M_s (2,5mm de diamètre) présente un rayon de courbure de 10cm, et une transmission de 2% dans la gamme 1000 – 1100nm. Un filtre passe-haut à 1000nm est placé devant le mesureur de puissance afin d'éliminer le faisceau de pompe résiduel. Les spectres en transmission du miroir d'entrée, de sortie et du filtre passe-haut sont reportés à la Figure 3.59 gauche.

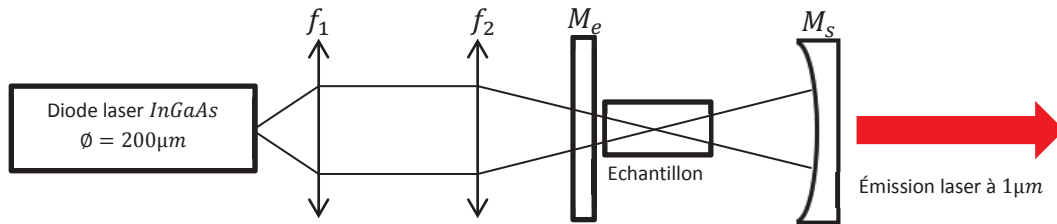
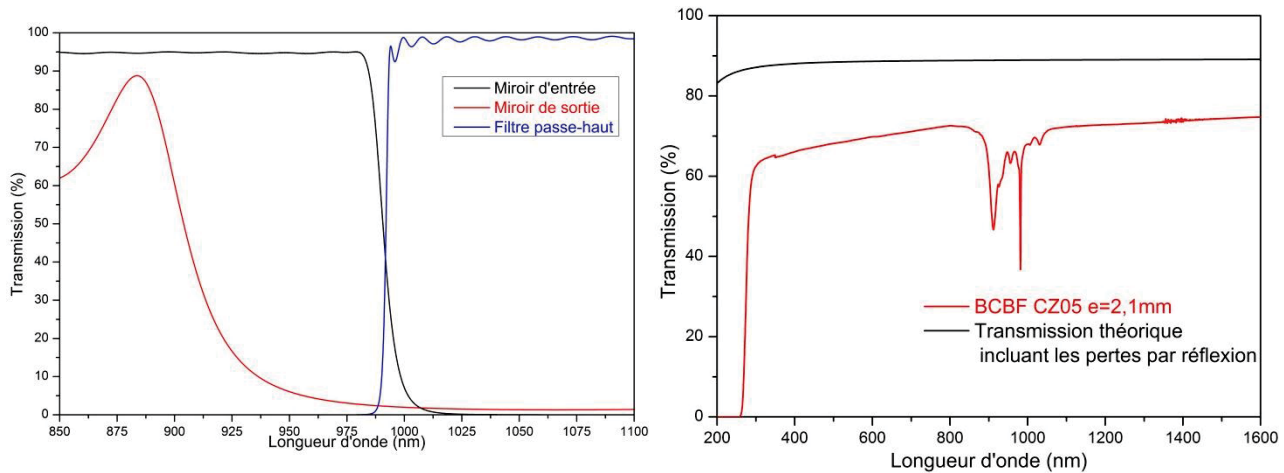


Figure 3.58 : Schéma expérimental du montage optique pour l'émission laser autour de 1µm dans le cristal de $BCBF(2\%Sr - 2\%Yb)$ CZ05.



Dans la mesure où notre échantillon n'est pas traité antireflet, il existe au moins des pertes par réflexion à chaque interface. La globalité des pertes a été calculée à partir de la Figure 3.59 droite (environ 16% par face). Nous pouvons alors, en tenant compte de ces pertes, tracer la puissance laser infra-rouge émise en fonction de la puissance incidente au sein de l'échantillon et en fonction de la puissance absorbée. Ces graphiques sont reportés à la Figure 3.60. La longueur de la cavité résonante permettant d'obtenir le maximum de puissance laser en sortie est égale au rayon de courbure du miroir de sortie, à savoir 10cm.

L'émission laser se fait à une longueur d'onde de 1034nm, comme attendu à partir de l'analyse des spectres de section efficace de gain pour la polarisation σ (Figure 3.53 page 215).

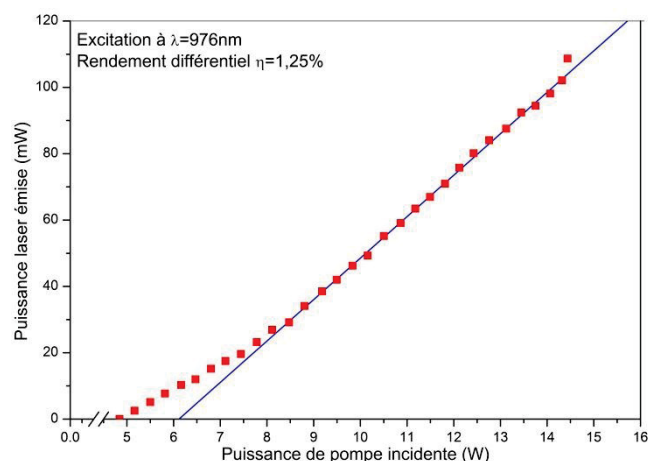


Figure 3.60 : Puissance laser infra-rouge en fonction de la puissance incidente pour l'échantillon de *BCBF(2%Sr – 2%Yb) CZ05* lors du pompage à 976nm.

Le rendement différentiel obtenu par rapport à la puissance absorbée est de 1,25% et le rendement optique est de 2,34% (110mW d'infra-rouge à 1034nm pour 14,5W de puissance incidente). Ces performances modestes peuvent être en partie expliquées par la longueur d'onde d'excitation. En effet, la diode utilisée lors de ces tests émet au maximum à 976nm¹⁶ (Figure 3.61 gauche). Étant donné que le pic d'absorption autour à 981nm est relativement fin (2,2nm, Figure 3.61 droite), le coefficient d'absorption à 976nm est assez faible, et l'échantillon n'absorbe que 35% de la puissance incidente. Nous avons alors décidé d'entreprendre une deuxième série d'expériences, en remplaçant la source d'excitation par une diode laser de la marque JENOPTIK émettant jusqu'à 30W de puissance à 915nm. En excitant à 910nm, où le coefficient d'absorption de notre échantillon est attendu à 1,9cm⁻¹ pour la polarisation σ , on peut espérer absorber environ 67% de la puissance incidente. Le reste du montage expérimental n'est pas modifié.

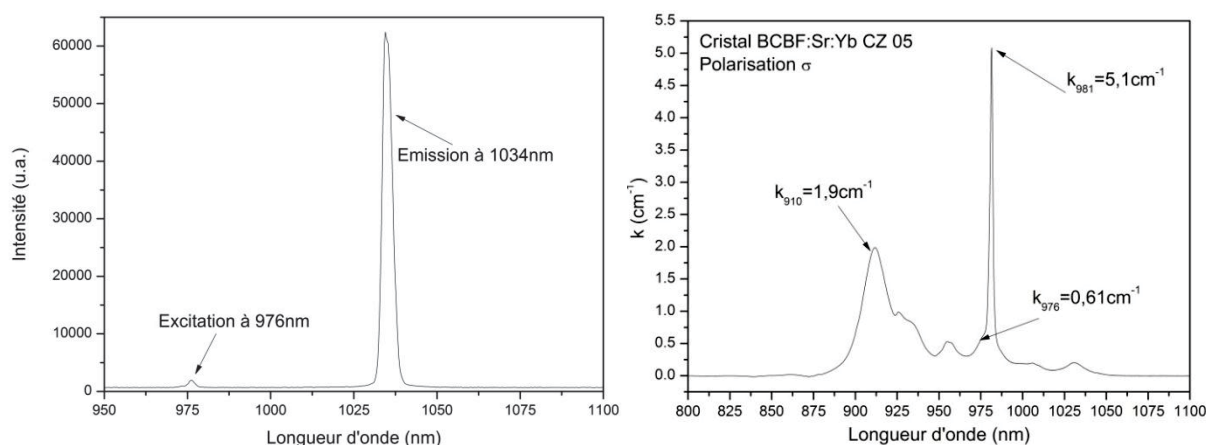


Figure 3.61 : Spectre d'émission du faisceau laser infra-rouge (gauche) et spectre d'absorption en lumière polarisée σ (droite) pour le cristal de *BCBF(2%Sr – 2%Yb) CZ05*.

La Figure 3.62 reporte la puissance laser infra-rouge en fonction de la puissance incidente (gauche) et de la puissance absorbée (droite) pour une excitation à 910nm (longueur de cavité de 10cm).

¹⁶ La longueur d'onde d'émission de ce type de diode laser varie de quelques nm en fonction de la température de fonctionnement, la longueur d'onde augmentant avec la température. La température maximale est cependant fixée à 30°C afin de garantir le bon fonctionnement de la diode laser. Dans la mesure où nous travaillons déjà à 29°C, il ne nous a pas été possible d'augmenter la longueur d'onde jusqu'à 981nm.

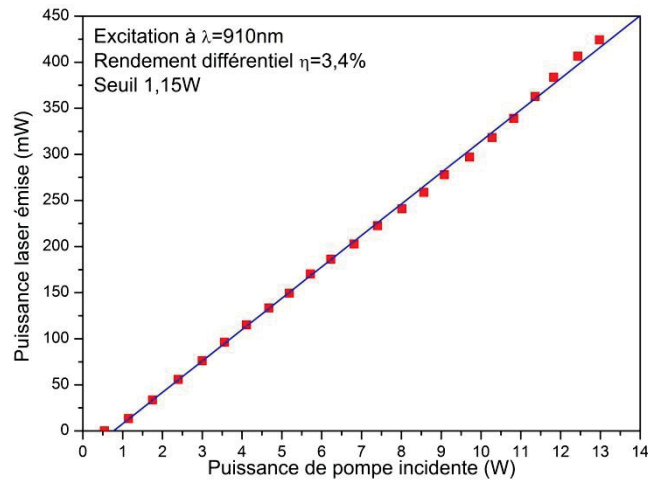


Figure 3.62 : Puissance laser infra-rouge en fonction de la puissance incidente pour l'échantillon de *BCBF*(2%*Sr* – 2%*Yb*) *CZ05* lors du pompage à 910nm.

L'échantillon absorbe dans ce cas 66,5% de la lumière incidente, et le rendement différentiel est de 3,4% par rapport à la puissance incidente. Au maximum, on observe 425mW de puissance laser à 1034nm pour 13W de puissance absorbée à 910nm, soit un rendement optique de 3,3%. L'émission laser se fait toujours à 1034nm avec un profil plutôt circulaire et un faisceau de diamètre 3,6mm (calculé selon la norme $1/e^2$;Figure 3.63).

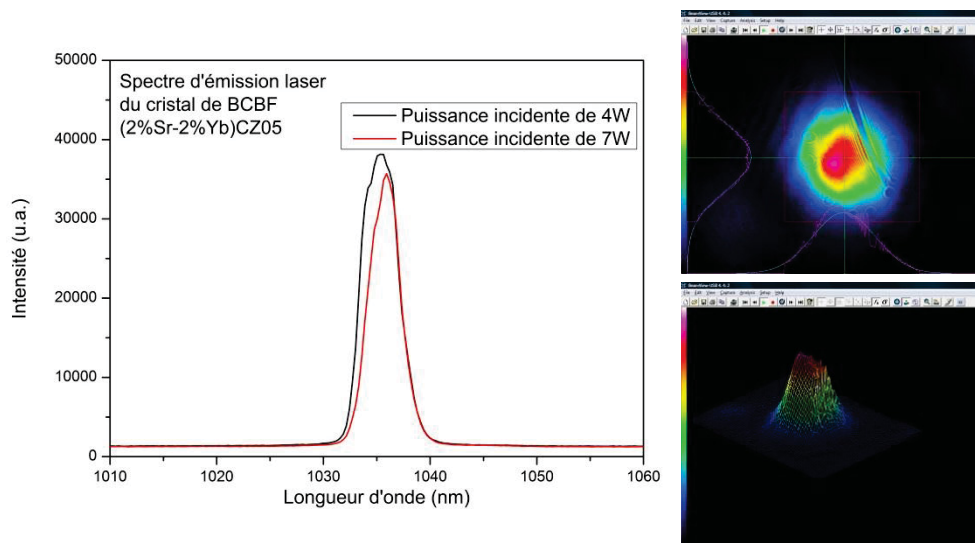


Figure 3.63 : Spectre d'émission laser du cristal de *BCBF*(2%*Sr* – 2%*Yb*) *CZ05* pour deux valeurs de puissance incidente (gauche). Profils 2D et 3D du faisceau laser à 1034nm obtenu avec le logiciel Beamviewer (droite).

Afin d'améliorer les performances laser du *BCBF:Yb*, on peut jouer sur des paramètres intrinsèques (longueur du cristal, taux de dopage en ions Yb^{3+}) ou extrinsèques (longueur d'onde d'excitation, transmission du miroir de sortie, doublet de focalisation $f_1:f_2$)¹⁷. Néanmoins ces performances constituent les premiers (et meilleurs) résultats publiés dans la littérature pour un pompage en régime continu.

Les auteurs de [29] ont aussi démontré l'effet laser dans la matrice de *BCBF:Yb* en régime quasi-continu et en excitant le cristal de *BCBF:Yb* (orienté σ) à 912nm par un laser saphir : titane (Figure 3.64). Les deux expériences sont difficilement comparables étant donné que la source de pompage et le régime

¹⁷ En essayant de focaliser d'avantage le faisceau de pompe dans l'échantillon ($f_1:f_2 = 150:75$; waist d'environ 100μm), ce dernier s'est fracturé, démontrant la fragilité du cristal.

de fonctionnement sont différents. Néanmoins, la meilleure qualité de faisceau du laser saphir : titane permet d'expliquer le seuil laser plus faible obtenu par Schaeffers dans [29]. Le Tableau 3.17 compare les paramètres expérimentaux et résultats de [29] avec nos mesures.

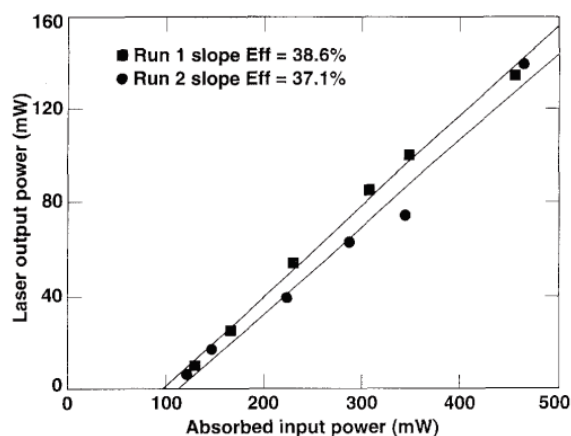


Figure 3.64 : Puissance laser en fonction de la puissance absorbée dans un échantillon de $BCBF:Yb(4, 9\%)$ [29].

Expérience	Schaeffers et al. [29]	Nos travaux
Source de pompage (λ_{pompe})	$Ti:Sa$ (912nm)	Diode laser (910nm)
Diamètre (μm) du faisceau de pompe		$\approx 133 \mu m$ ($\phi_{diode} = 200 \mu m$)
Régime de fonctionnement	Quasi-continu (25% rapport cyclique)	Continu
Cavité laser	Plan-concave ($R_c = 10cm$ et $OC = 3\%$)	Plan-concave ($R_c = 10cm$ et $OC = 2\%$)
Epaisseur (mm)	1	2,11
Concentration en Yb^{3+} (cm^{-3})	$4,8 \times 10^{20}$	$\approx 2 \times 10^{20}$
Seuil laser (W)	0,1	0,4
Rendement différentiel	38% (par rapport à la puissance absorbée)	3,4% (par rapport à la puissance oncidente)
λ_{laser} (nm)	1034	1034

Tableau 3.17 : Comparaison des expériences d'émission laser dans la matrice de $BCBF:Yb$.

3.4.3 Emission laser dans la matrice de *LGSB:Yb*.

La démonstration de l'effet laser dans la matrice de *LGSB:Yb* a été réalisée par nos partenaires au SSQEL (Salamu et al.). Deux échantillons issus du cristal de *LGSB:Yb*#3 ont été utilisés (Figure 3.65). Le taux d'ions Yb^{3+} a été déterminé à $5,85 \times 10^{20} cm^{-3}$ (13%at) en se basant sur les mesures d'ICP-AES (voir Chapitre 2 section 2.3.3.3 page 152). Les dimensions et l'orientation de deux échantillons sont reportées sur les schémas de la Figure 3.66. Les échantillons ne disposent pas de traitement antireflet¹⁸.

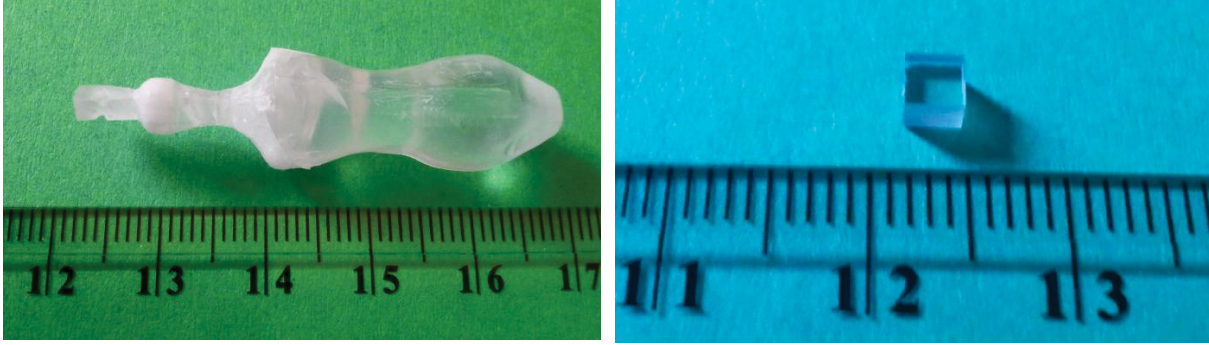


Figure 3.65 : Cristal de *LGSB:Yb* #3 (gauche) et pièce orientée σ (axe \vec{c} perpendiculaire à la face polie ; échantillon n°1) utilisée pour caractériser l'émission laser autour de $1\mu m$ (droite).

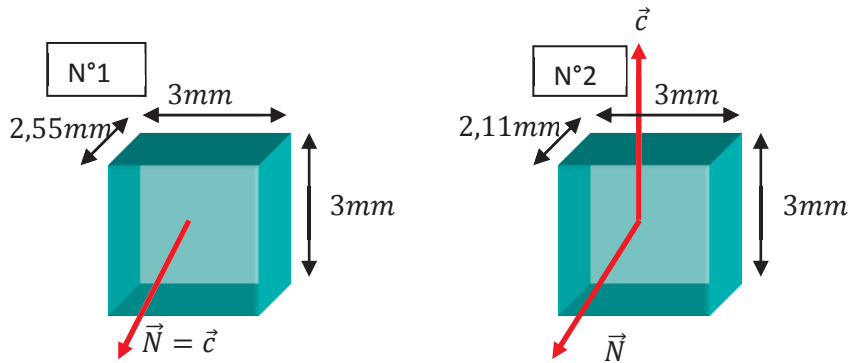


Figure 3.66 : Orientations et dimensions des échantillons de *LGSB:Yb*(13%at) utilisés pour caractériser l'émission laser infrarouge au SSQEL.

Le schéma expérimental du montage utilisé est donné à la Figure 3.67. La source d'excitation est une diode laser à base de semi-conducteur *InGaAs* de la marque LIMO émettant à $972nm$ ¹⁹, qui est couplée à une fibre optique de diamètre $100\mu m$ et d'ouverture numérique 0,22. La cavité laser est constituée de deux miroirs plans : le miroir d'entrée M_e possède un traitement hautement transparent ($T > 97\%$) dans la gamme $970 - 980nm$ et hautement réfléchissant dans la gamme $1020 - 1080nm$. La longueur de la cavité laser est d'environ $35mm$. L'échantillon est maintenu à $20^\circ C$ grâce à un élément Peltier.

¹⁸ Pour les calculs relatifs à la puissance absorbée ou à l'énergie absorbée de l'impulsion de pompe, les pertes par réflexion aux interfaces cristal/air ont été calculées grâce aux indices de réfraction déterminés en section 3.2.2 page 178.

¹⁹ Le maximum d'absorption pour le *LGSB:Yb* a été trouvé à $971,3nm$ en polarisation π et à $981,5nm$ en polarisation σ (Figure 3.42 page 207 et Tableau 3.13 page 210). Cependant, étant donné que le pic d'absorption est très large pour la polarisation σ (largeur de bande à mi-hauteur d'environ $20nm$), l'absorption à $972nm$ pour cette polarisation sera tout de même significative.

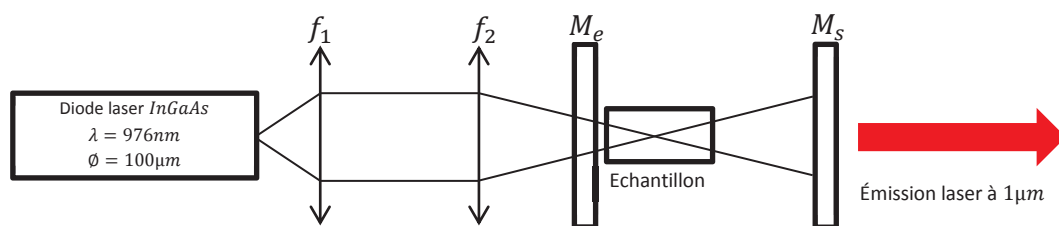


Figure 3.67 : Schéma expérimental du montage optique pour l'émission laser autour de $1\mu m$ dans la matrice de *LGSB:Yb(13%at)*.

3.4.3.1 Optimisation de la transmission du miroir de sortie.

Une première série de mesures a été réalisée sur l'échantillon N°1 en faisant varier la transmission du miroir de sortie M_s entre 1% et 10%, et en fixant le diamètre du faisceau de pompe à $100\mu m$ ($f_1 = f_2 = 50mm$). Afin de ne pas trop endommager l'échantillon, l'excitation a été réalisée en régime quasi-continu avec un rapport cyclique de 0,5% (chaque impulsion dure $1ms$ et la fréquence de répétition est de $5Hz$). Les résultats sont reportés à la Figure 3.68. Les meilleures performances sont obtenues pour une transmission du miroir de sortie de 3%, avec un rendement différentiel de 20% et un rendement optique de 17% (énergie de l'impulsion laser autour de $1050nm$ de $3,6mJ$, et énergie de l'impulsion de pompe incidente de $25,4mJ$)²⁰.

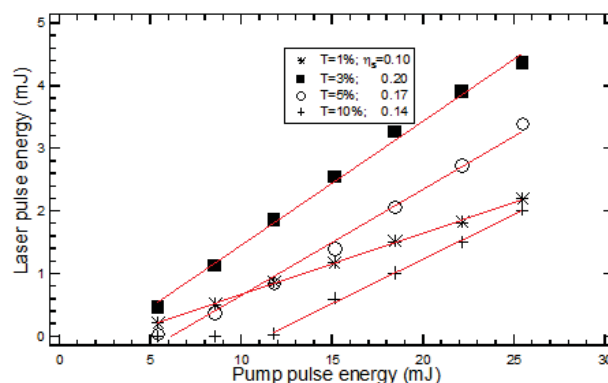


Figure 3.68 : Performances laser en régime quasi-continu dans l'échantillon N°1 de *LGSB:Yb* (orientation σ) pour différentes valeurs de transmission du miroir de sortie. Résultats obtenus par Salamu au SSQEL.

Transmission du miroir de sortie (%)	1	3	5	10
Seuil (mJ)	~2	~2	~4	~4
Rendement différentiel (%)	10	20	17	14
Rendement optique (%)	8,7	17,3	13,4	7,9

Tableau 3.18 : Performances laser comparées pour différentes transmissions du miroir de sortie dans l'échantillon N°1 de *LGSB:Yb*.

Malgré un profil quasi-circulaire du faisceau laser, l'émission laser ne semble pas se faire à une seule longueur d'onde, ce qui pourrait témoigner de la compétition entre plusieurs modes lasers. Pour des pertes de cavité importantes, l'oscillation laser a tendance à se faire vers les courtes longueurs d'onde (Figure 3.69) afin de maximiser la section efficace de gain.

²⁰ La durée de l'impulsion laser à $1050nm$ n'a pas été mesurée. Cependant, on peut l'estimer à $1ms$, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que l'impulsion du faisceau de pompe.

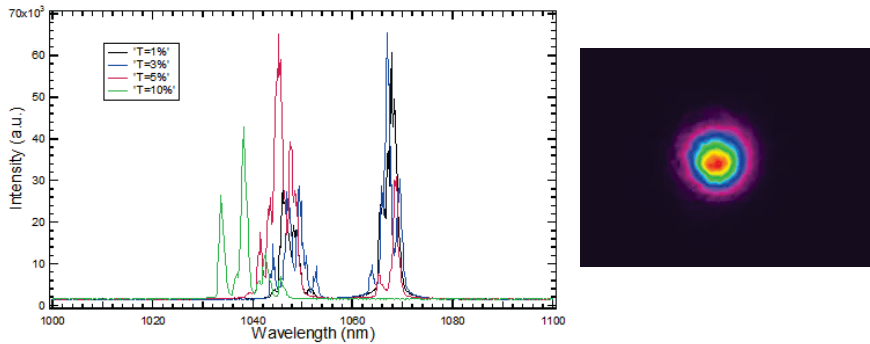


Figure 3.69 : Spectres d'émission du faisceau laser pour différents miroirs de sortie (gauche) et profil 2D du spot laser obtenu pour une transmission du miroir de sortie de 3%.

3.4.3.2 Optimisation de la taille du faisceau de pompe.

En fixant cette fois-ci la transmission du miroir de sortie à 3%, Salamu a alors joué sur la focalisation du faisceau de pompe en changeant la focale f_2 de la deuxième lentille achromatique (Figure 3.70). L'excitation se fait toujours en régime quasi-continu avec un rapport cyclique de 0,5%.

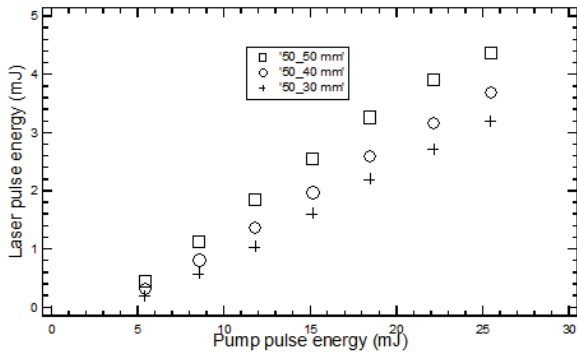


Figure 3.70 : Performances laser en régime quasi-continu dans l'échantillon N°1 de LGSB: Yb pour différents doublets de focalisation achromatiques. Résultats obtenus par Salamu au SSQEL.

Focale du deuxième doublet achromatique (%)	30	40	50
Seuil (mJ)	~2	~2	~2
Rendement différentiel (%)	14,9	16,8	20
Rendement optique (%)	12,6	14,7	17,3

Tableau 3.19 : Performances laser comparées pour différents doublets achromatiques dans l'échantillon N°1 de LGSB: Yb.

Les meilleures performances laser sont obtenues pour le faisceau le moins focalisé ($f_1 = f_2 = 50mm$). Dans la mesure où le profil du faisceau de pompe est considéré comme gaussien, pour assurer un bon recouvrement avec le faisceau laser, la longueur de Rayleigh Z_R ²¹ doit être du même ordre que la moitié de l'épaisseur du milieu amplificateur. Lors des expériences reportées à la Figure 3.70, on a $Z_R = 0,2mm$ pour $f_1: f_2 = 50: 50$ et $Z_R = 0,08mm$ pour $f_1: f_2 = 50: 30$, ce qui dans tous les cas est bien inférieure à $1mm$ (l'épaisseur de l'échantillon étant de $2,55mm$). *A priori*, on pourrait s'attendre à obtenir encore de meilleures performances en augmentant la taille du faisceau de pompe (tout en s'assurant d'avoir une densité de puissance suffisante pour obtenir l'inversion de population).

²¹ En notant w_0 le rayon du faisceau de pompe en $z = 0$ (origine choisie au centre du milieu amplificateur), la longueur de Rayleigh est définie comme la distance pour laquelle le rayon du faisceau de pompe vaut $\sqrt{2}w_0$. Son expression dépend des paramètres de la source laser : w_0 , λ et M^2 (caractérise la divergence de la source laser).

3.4.3.3 Performances laser des deux échantillons de *LGSB:Yb(13%at)*.

Une troisième série d'expériences a été réalisée avec le montage indiqué en Figure 3.67 (page 223) en optimisant la taille du faisceau (image 1: 1 du faisceau de pompe) et la transmission du miroir de sortie de (3%). Les échantillons N°1 et N°2 ont alors été comparés pour une excitation en lumière polarisée. Les résultats sont reportés à la Figure 3.71 et au Tableau 3.20.

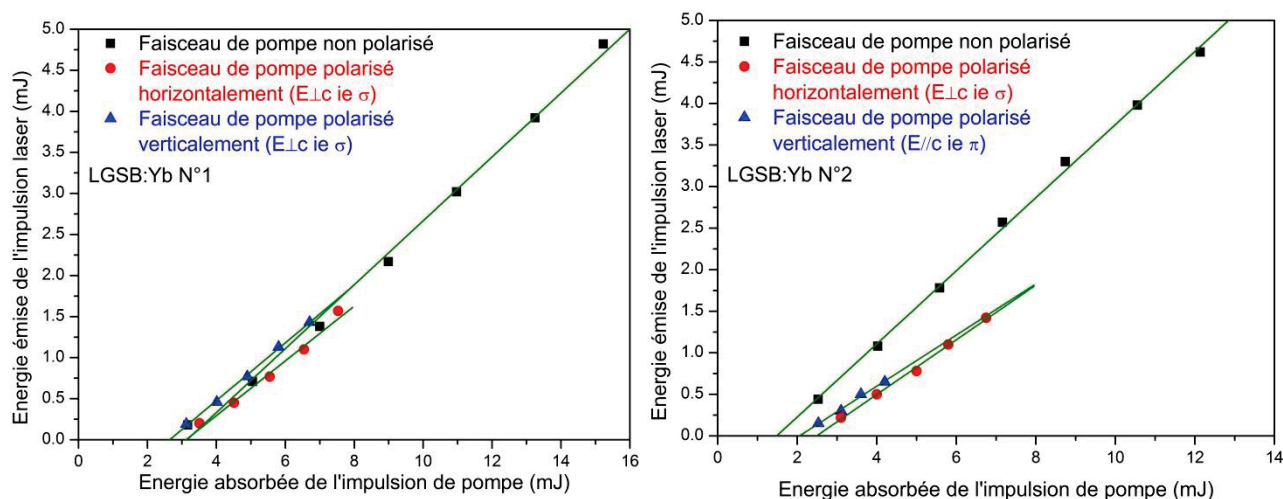


Figure 3.71 : Comparaison des performances lasers pour les échantillons de *LGSB:Yb* N°1 (gauche) et N°2 (droite) pour différents états de polarisation du faisceau de pompe.

Cristal	N°1			N°2		
Etat de polarisation du faisceau de pompe	Non polarisé	Polarisé verticalement $\vec{E} \perp \vec{c}$	Polarisé horizontalement $\vec{E} \parallel \vec{c}$	Non polarisé	Polarisé verticalement $\vec{E} \perp \vec{c}$	Polarisé horizontalement $\vec{E} \parallel \vec{c}$
Pourcentage de pompe absorbé (%)	61,5	62,5	62,5	50	39	55,5
Seuil (mJ)	3,15	2,65	3,15	1,5	2,05	2,45
Rendement différentiel (%)	38,9	35,2	33,6	44	30,8	32,9
Rendement optique (%)	31,6	21,3	20,8	38,1	15,4	21

Tableau 3.20 : Performances laser comparées des deux échantillons de *LGSB:Yb* pour différents états de polarisation du faisceau de pompe.

D'après la Figure 3.66-gauche page 223, on voit que le faisceau de pompe sera toujours polarisé de façon perpendiculaire à l'axe \vec{c} pour l'échantillon N°1. Ainsi, les performances laser ne doivent pas sensiblement varier avec la polarisation du faisceau de pompe, et c'est bien ce que l'on observe à la Figure 3.71 gauche.

Pour l'échantillon N°2, un faisceau de pompe polarisé horizontalement donne de meilleur résultat, car cela correspond à la configuration σ (d'après la Figure 3.66-droite page 223) pour laquelle la section efficace d'absorption est supérieure (voir Figure 3.42 droite en page 207).

Si l'on compare les expériences avec un faisceau de pompe polarisé horizontalement (polarisation σ pour les deux échantillons), on remarque que les rendements différentiels et optiques sont proches, tandis que le pourcentage de pompe absorbé est plus élevé dans l'échantillon N°1. Cela peut s'expliquer par la

plus grande épaisseur de ce dernier (2,55mm contre 2,11mm pour l'échantillon N°2), donc une plus grande quantité d'ions Yb^{3+} , ce qui engendre une absorption plus élevée. Le fait d'avoir un seuil laser plus important pour l'échantillon N°1 pourrait éventuellement témoigner d'une réabsorption du faisceau laser plus importante.

Pour un faisceau de pompe non polarisé, l'échantillon N°2 présente un rendement différentiel plus élevé (44% contre 31,5%), mais pour un faisceau de pompe polarisé verticalement (c'est-à-dire σ pour l'échantillon N°1 et π pour l'échantillon N°2), on obtient un meilleur rendement différentiel pour l'échantillon N°1 (35,2% contre 30,8%). Malgré tout, les performances laser pour les deux types d'échantillons sont comparables, ce qui est cohérent sachant que les valeurs de sections efficaces d'émission (reportées à la Figure 3.50 page 212) sont très proches pour les deux états de polarisation à 1070nm. Afin d'expliquer ces différences, on peut éventuellement faire l'hypothèse que l'état de polarisation du faisceau de pompe influence l'état de polarisation du faisceau laser. La connaissance de l'état de polarisation du faisceau laser dans l'échantillon N°2, pour chaque état de polarisation du faisceau de pompe permettrait de confirmer cette hypothèse (étude en cours).

Pour conclure, nous pouvons aussi mentionner les performances obtenues en régime continu sur les mêmes échantillons avec un faisceau de pompe non polarisé (Figure 3.72). Pour l'échantillon N°1, le rendement différentiel est de 27% et le rendement optique de 15,7% (0,55W de puissance laser émise pour 3,5W de puissance absorbée). Pour l'échantillon N°2, on obtient un rendement différentiel de 39% et un rendement optique de 33,6% (0,94W de puissance laser émise pour 2,94W de puissance absorbée). Ces performances sont comparables avec celles obtenues par Dekker pour le $YAB:Yb$ [35] dans une cavité plan-plan de 10mm de long, et avec une transmission du miroir de sortie de 3% (rendement différentiel de 45%, et rendement optique de 35,7% par rapport à la puissance incidente).

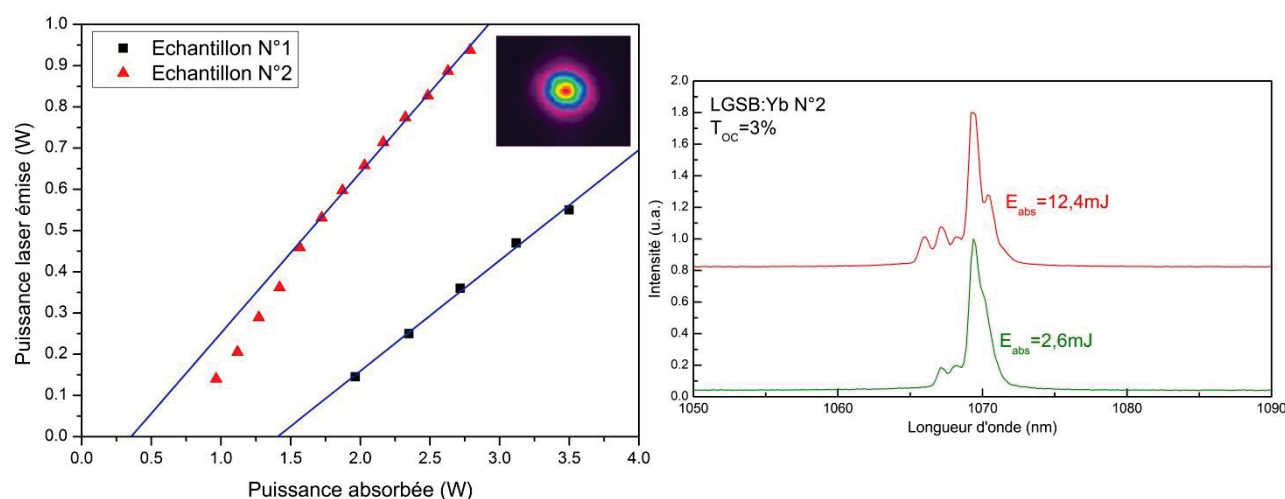


Figure 3.72 : Performances laser en régime continu pour les deux échantillons de LGSB (gauche) et spectre d'émission laser du cristal N°2 pour différentes énergies absorbées du faisceau de pompe (droite). En encadré, profil 2D typique du faisceau laser à 1070nm.

Ces résultats constituent les premières mesures réalisées dans la matrice de $LGSB$, et sont très prometteurs. En optimisant encore la concentration en ions luminescents ou la taille de l'échantillon (pour absorber 90% du faisceau de pompe) ainsi que la focalisation de la pompe, de meilleures performances peuvent être espérées.

3.4.4 Emission laser dans la matrice de $YCOB:Yb$.

L'effet laser dans la matrice $TrCOB:Yb$ (Tr : terre rare) a déjà été démontré dans la littérature. Pour le $YCOB:Yb$, de très bonnes performances ont été obtenues par exemple dans [36], avec un rendement différentiel de 83% et un rendement optique de 62% (6,5W de puissance laser émise pour 10,5W de puissance absorbée pour un pompage par diode laser en régime continu) sur un échantillon dopé 20% at et taillé selon l'axe \vec{Y} .

Le but de notre étude n'est donc pas de démontrer l'effet laser, ni d'obtenir les meilleures performances jamais publiées, mais plutôt **d'optimiser l'émission laser infra-rouge dans une cavité qui se rapproche de la cavité utilisée pour les tests d'auto-doublage de fréquence**. Nous nous sommes donc concentrés sur une cavité plan-concave, et nous avons testés des échantillons taillés en condition d'accord de phase pour la GSH de type I dans le plan ZX à la longueur d'onde fondamentale de $1089nm$ ($\theta = 32,7^\circ$)²². Sur les deux faces des échantillons, un traitement antireflet²³ a été déposé aux longueurs d'onde $1089nm$ ($R < 0,25\%$) et $544,5nm$ ($R < 0.5\%$). Un schéma de l'orientation et de la dimension des échantillons est donné en Figure 3.73.

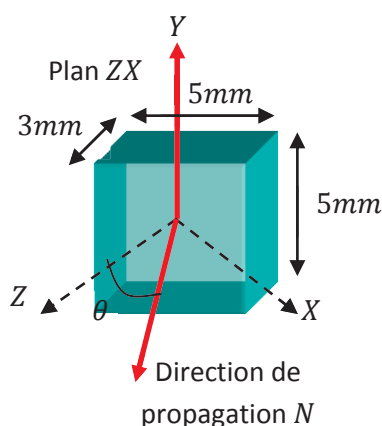


Figure 3.73 : Orientation et dimensions des échantillons de $YCOB:Yb(15\%)$ utilisés pour caractériser l'émission laser infra-

Le schéma de la cavité laser est rappelé en Figure 3.74. La source d'excitation est une diode laser à base de semi-conducteur $InGaAs$ de la marque LIMO, couplée à une fibre optique de $200\mu m$ de diamètre et d'ouverture numérique 0,22, et pouvant émettre jusqu'à 30W de puissance à $980nm$. Etant donné la forte divergence en sortie de la fibre, le faisceau de pompe est collimaté au sein de l'échantillon à l'aide de deux doublets achromatiques de $50mm$ de diamètre (de focales f_1 et f_2). Le miroir d'entrée M_e est un miroir plan de $2,5mm$ de diamètre qui est traité antireflet (AR) dans la gamme $1030 - 1100nm$ et qui transmet plus de 95% dans la gamme $830 - 985nm$. Le miroir de sortie ($2,5mm$ de diamètre) présente un rayon de courbure R_c , et une transmission de $T\%$ dans la gamme $1000 - 1100nm$. Un filtre passe-haut à $1000nm$ est placé devant le mesureur de puissance afin d'éliminer le faisceau de pompe résiduel. Les échantillons sont refroidis et maintenus à une température de $6,66^\circ C$ au cours des tests laser grâce à un élément Peltier.

²² Lors de tests d'auto-doublage de fréquence dans un échantillon de $YCOB:Yb(15\%)$, Xu [4] a mis en évidence que la longueur d'onde doublée était de $544nm$, et correspond donc à une émission dans l'infra-rouge proche de $1090nm$.

²³ Le traitement déposé n'est pas optimisé pour la longueur d'onde de pompe. Ainsi, les spectres de transmission des échantillons utilisés présentent des pertes par réflexion de l'ordre de 11% par face !

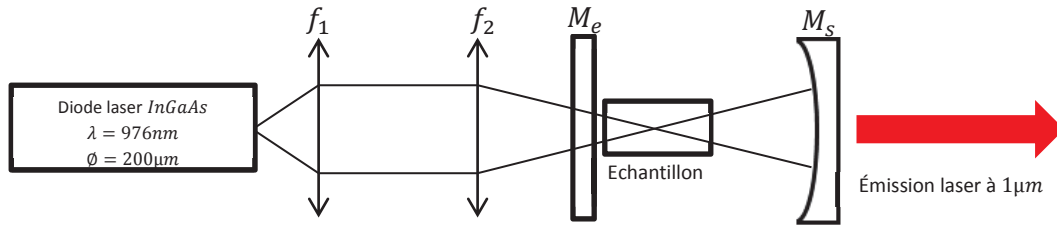


Figure 3.74 : Schéma expérimental du montage optique pour l'émission laser autour de $1\mu\text{m}$ dans les cristaux de $\text{YCOB:Yb}(15\%at)$ taillés pour l'accord de phase à 1089nm .

3.4.4.1.1 Optimisation de la transmission et du rayon de courbure du miroir de sortie.

La première série de mesures s'est faite sur l'échantillon N°7, avec un faisceau de pompe légèrement focalisé ($f_1 = 100\text{mm}$ et $f_2 = 75\text{mm}$ ²⁴). Les performances laser de cet échantillon pour différents miroirs de sortie (R_c et T) sont reportées à la Figure 3.75 et au Tableau 3.21.

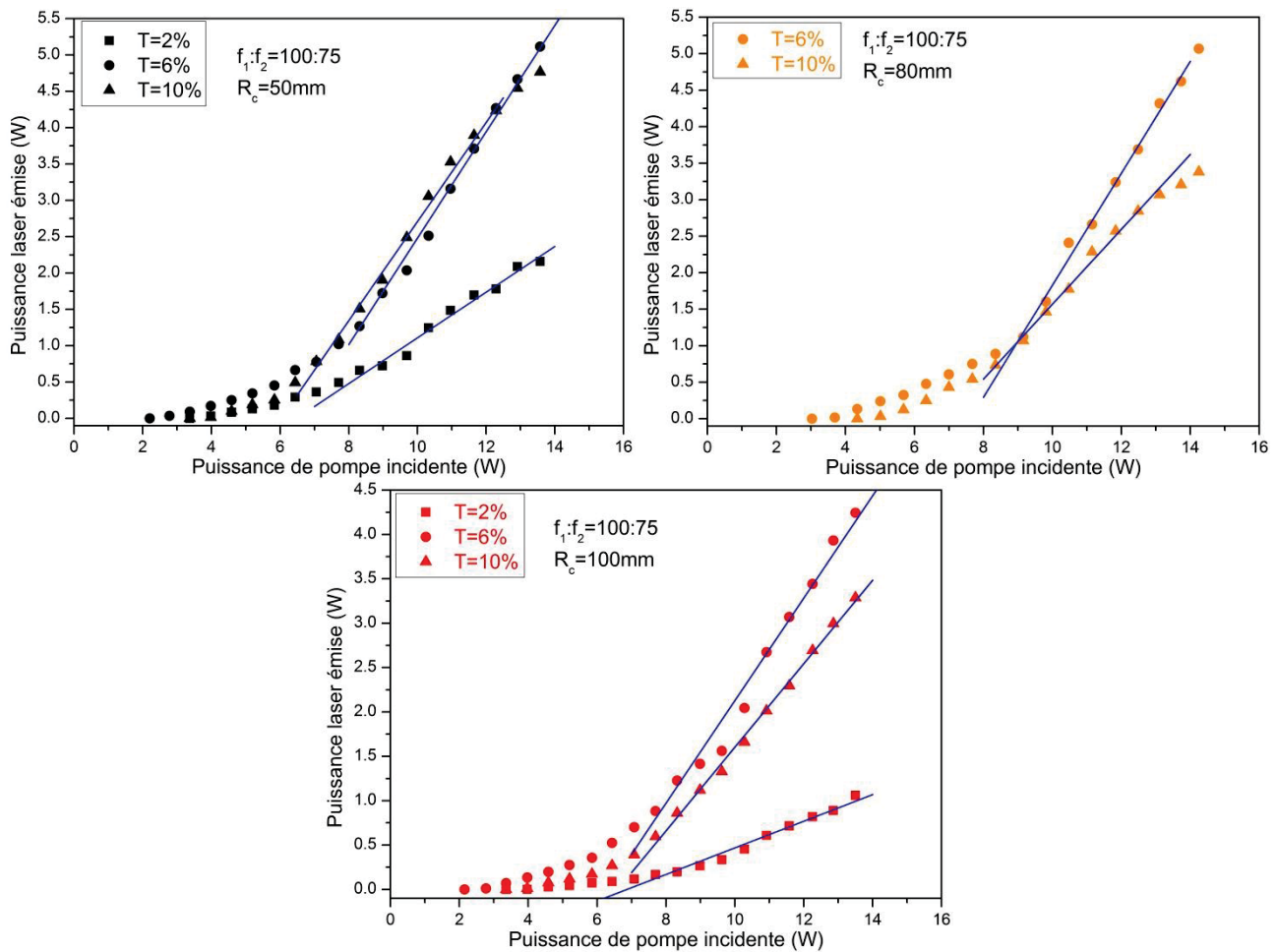


Figure 3.75 : Performances laser en régime continu de l'échantillon N°7 de $\text{YCOB:Yb}(15\%at)$ pour différents miroirs de sortie.

²⁴ Le diamètre du faisceau de pompe est alors estimé à $150\mu\text{m}$ au centre de l'échantillon.

Miroir de sortie	$R_c = 50mm$			$R_c = 80mm$		$R_c = 100mm$		
	$T = 2\%$	$T = 6\%$	$T = 10\%$	$T = 6\%$	$T = 10\%$	$T = 2\%$	$T = 6\%$	$T = 10\%$
Seuil (W)	4	2,8	4	3,7	5	4	2,8	4
Rendement différentiel (%)	31,4	73,2	68,1	76,7	51,3	15	57,7	47,1
Rendement optique (%)	15,9	37,7	35,1	35,6	23,7	7,85	31,4	24,3
Longueur d'onde d'émission laser (nm)	1050	1034		1034		1050	1034	

Tableau 3.21 : Récapitulatif des performances laser en régime continu dans le cristal de $YCOB:Yb(15\%)$ N°7 pour les différents miroirs de sortie utilisés.

Pour chaque miroir de sortie, la stabilité de la cavité a été trouvée pour une longueur de cavité $L_c = R_c$. Pour chaque valeur de R_c , les meilleures performances sont trouvées pour une transmission du miroir de sortie de 6%.

Les faibles rendements différentiels trouvés avec les miroirs de transmission $T = 2\%$ sont à relier avec la longueur d'onde d'émission laser. En effet, en l'absence d'élément sélectif, l'émission laser dans la matrice de $YCOB:Yb$ peut se faire dans un large domaine (1020nm – 1090nm [37]). Ainsi, les pertes de la cavité laser, et donc en premier lieu la transmission du miroir de sortie, vont fixer la longueur d'onde de l'oscillation laser. Pour des faibles pertes, l'oscillation laser se fait vers 1080nm, tandis que pour des transmissions plus élevées l'oscillation laser se fait autour de 1050nm ($T = 5\%$) ou 1030nm ($T = 30\%$) [38, 39]. Au cours des expériences avec $T = 2\%$, il nous est arrivé d'observer un faisceau vert autour de 540nm correspondant à l'auto-doublage de fréquence d'une émission laser à 1080nm, compétitive avec la principale émission infra-rouge observée autour de 1050nm. La compétition entre ces deux longueurs d'onde pourrait être responsable des moins bonnes performances obtenues avec le miroir $T = 2\%$, ainsi que de la valeur du seuil trouvée (qui est plus élevé que dans le cas $T = 6\%$).

De plus, des tests sur des échantillons issus du même lot (et présentant donc les mêmes caractéristiques) ont été menés au SSQEL. Dans le cas d'une cavité plan-plan (identique à celle utilisée pour les expériences sur les cristaux de $LGSB:Yb$ section 3.4.3 page 223), on observe une émission laser autour de 1080nm pour une transmission du miroir de sortie jusqu'à 3%. Au-delà, l'oscillation laser se fait entre 1030nm et 1050nm (Figure 3.76 droite). Dans ce type de cavité, les meilleures performances sont obtenues pour $T = 1\%$ avec un rendement différentiel de 53% et 4W de puissance émise pour 8W de puissance absorbée²⁵ (rendement optique de 50%).

²⁵ La diode laser utilisée au SSQEL ($\varnothing = 100\mu m$) est plus brillante que celle que nous avons utilisée ($\varnothing = 200\mu m$), ce qui permet sans doute un meilleur recouvrement entre le faisceau de pompe et le faisceau laser.

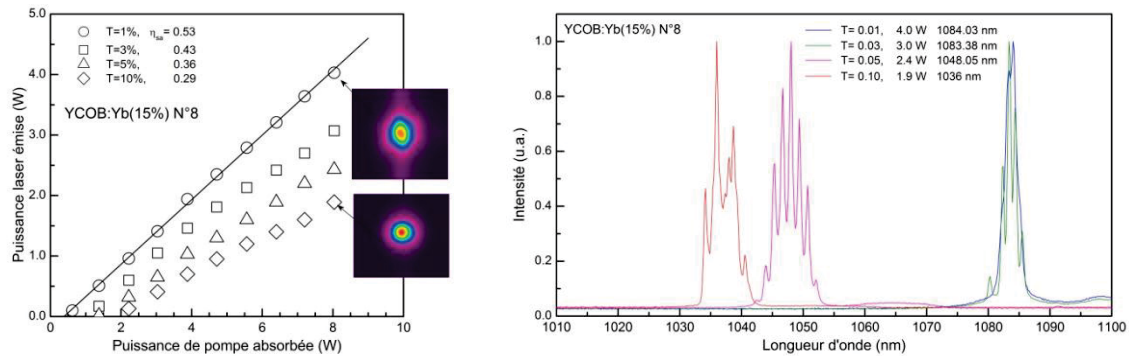


Figure 3.76 : Performances laser en régime continu de l'échantillon N°8 de *YCOB:Yb(15%)* pour différentes transmission du miroir de sortie dans le cas d'une cavité plan (gauche) et spectres d'émission laser (droite). Résultats obtenus par Salamu au SSQEL. En encadré, profils 2D typiques obtenus pour le faisceau laser infra-rouge.

3.4.4.1.2 Optimisation de la taille du faisceau de pompe.

La deuxième série de mesures s’est faite sur l’échantillon N°7, avec le miroir de sortie de rayon de courbure 100mm et de transmission 2%. Cette série d’expériences n’a pas été réalisée avec le meilleur miroir de sortie identifié précédemment car le but de l’étude consiste à se rapprocher au maximum de la configuration utilisée pour les tests d’auto-doublage de fréquence, à savoir un miroir de sortie HR à la longueur d’onde fondamentale dans le proche infra-rouge et de rayon de courbure 100mm. En effet, c’est avec ce type de miroir que Xu a obtenu les meilleures performances d’auto-doublage de fréquence, dans un échantillon de *YCOB:Yb(13%)* taillé pour l’accord de phase dans le plan principal ZX [4].

Les performances laser pour différents doublets de lentilles achromatiques de focalisation sont reportées à la Figure 3.77 et dans le Tableau 3.22.

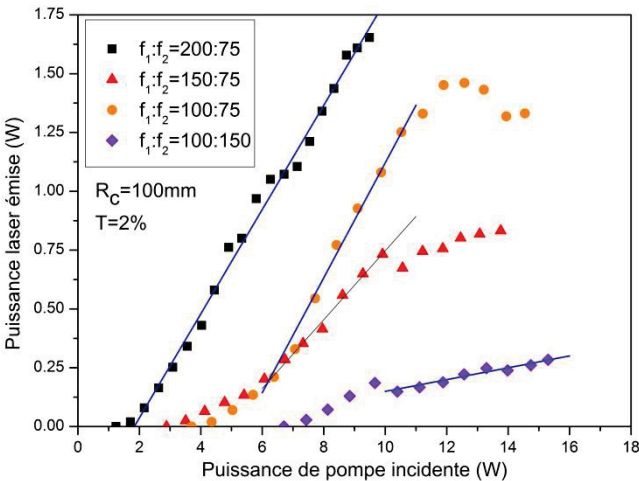


Figure 3.77 : Performances laser en régime continu de l'échantillon N°7 de *YCOB:Yb(15%)* pour différents doublets achromatiques.

Focale des doublets achromatiques $f_1:f_2$ (mm)	200: 75	150: 75	100: 75	100: 150
Rayon du faisceau de pompe au centre de l'échantillon (μm)	37,5	50	75	150
Longueur de Rayleigh (mm)	0,06	0,11	0,24	0,96
Seuil (W)	1,7	3,5	4,4	7,4
Rendement différentiel (%)	22,1	14,6	24,4	2,5
Rendement optique (%)	17,4	7,4	11,8	1,9

Tableau 3.22 : Récapitulatif des performances laser en régime continu dans le cristal de *YCOB:Yb(15%)* N°7 pour les différents miroirs de sortie utilisés.

L'allure en S des courbes de la Figure 3.77 traduit l'apparition de phénomènes thermiques (lentille thermique) au sein de l'échantillon, pour des fortes puissances incidentes. Au cours de l'expérience avec les doublets de 100:75 et de 100:150, l'émission laser se faisait avec plusieurs modes transverses (probablement d'ordre élevé au vu de la tache laser, mais non clairement identifiés) oscillant à des longueurs d'onde différentes (voir Figure 3.78). Les performances laser ne semblent cependant pas évoluer simplement avec le rayon du faisceau de pompe. Néanmoins, le meilleur rendement différentiel pour une puissance incidente inférieure à 11W est obtenu pour le doublet achromatique 100: 75.

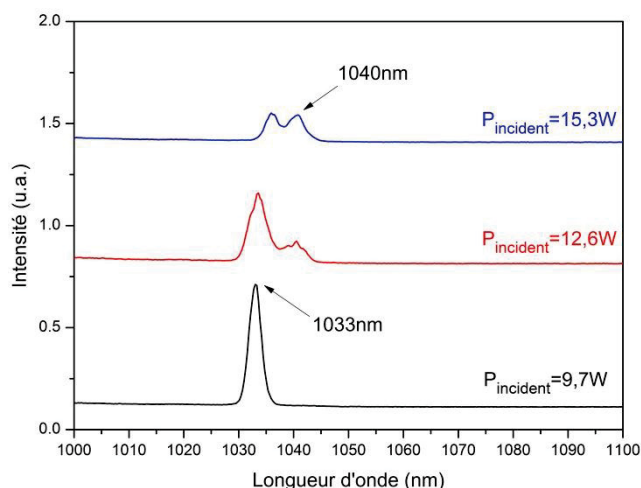


Figure 3.78 : Spectre d'émission laser pour différentes valeurs de puissance incidente au sein de l'échantillon de *YCOB:Yb(15%at) N°7* avec le doublet achromatique $f_1:f_2 = 100:150$.

3.4.4.1.3 Comparaison des différents échantillons.

Pour la troisième série d'expériences, nous avons décidé de comparer les performances d'émission laser des échantillons disponibles afin de sélectionner les plus prometteurs pour des tests d'auto-doublage de fréquence²⁶. Malgré les possibles erreurs d'alignement de la cavité rencontrées dans les expériences précédentes, nous avons fixé le miroir de sortie ($R_c = 50mm$ et $T = 6\%$) et le doublet de focalisation ($f_1 = 100mm$ et $f_2 = 75mm$) en se basant sur les meilleurs résultats obtenus²⁷. Les performances laser pour les différents échantillons sont reportées en Figure 3.79 gauche et Tableau 3.23.

²⁶ Sous couvert de l'hypothèse que les meilleures performances d'auto-doublage de fréquence seront obtenues avec l'échantillon présentant les meilleures performances laser.

²⁷ Pour une qualité de faisceau $M^2 = 1$ (respectivement $M^2 = 3$), on peut alors calculer le diamètre du faisceau laser en sortie du cristal comme valant environ $110\mu m$ (respectivement $195\mu m$). Le faisceau de pompe a quant à lui un diamètre de $150\mu m$.

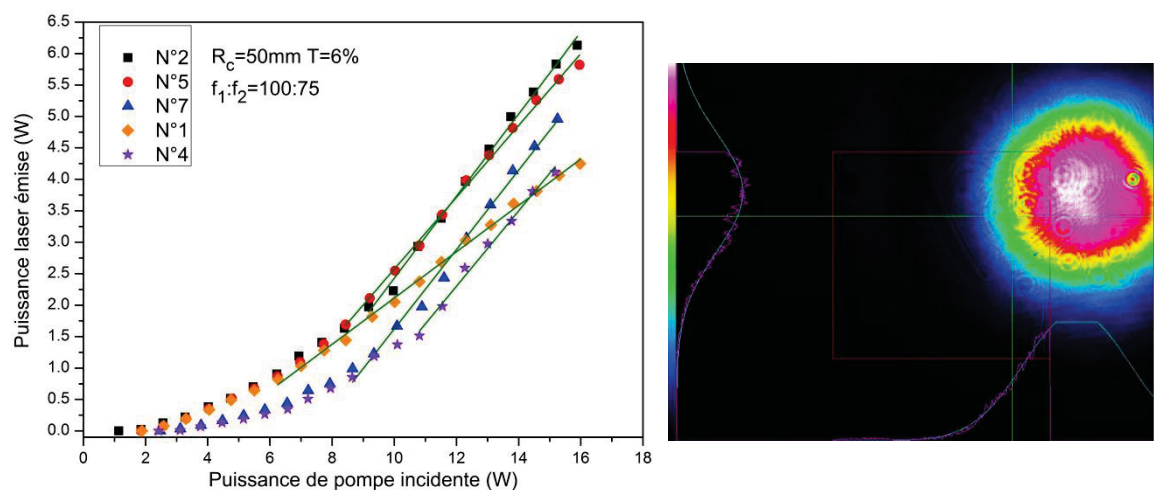


Figure 3.79 : Performances laser en régime continu des différents cristaux de YCOB: Yb(15%) (gauche) et profil 2D typique du faisceau laser (droite).

Echantillon YCOB:Yb(15%)	N°1	N°2	N°4	N°5	N°7
Seuil (W)	2,6	1,8	3,1	2,6	3,1
Rendement différentiel (%)	36,8	65,2	60	57,1	63,1
Rendement optique (%)	26,6	38,6	27,1	36,5	32,5

Tableau 3.23 : Récapitulatif des performances laser en régime continu des différents cristaux de YCOB: Yb(15%).

Bien que tous les échantillons soient issus du même cristal, leurs performances laser (pour une même cavité) ne sont pas identiques. Pour tous les échantillons, l'émission laser se fait autour de 1030nm avec un profil de faisceau plutôt circulaire, et il ne semble pas y avoir de compétition entre plusieurs modes transverses dans la cavité. Les meilleures performances sont obtenues pour les échantillons N°2, N°5 et N°7 qui seront utilisés lors des tests d'auto-doublage de fréquence (voir section 3.5 page 233).

3.4.5 Conclusion sur les tests d'émission laser infra-rouge.

L'émission laser en régime continu dans le BCBF substitué au strontium et dopé par les ions Yb^{3+} a été démontré pour la première fois. Les meilleurs résultats obtenus sont de 425mW de puissance laser émise à 1034nm pour 13W de puissance incidente, et un rendement différentiel de $3,4\%$. Ces performances, bien que modestes, sont encourageantes. Pour les améliorer, il faudrait travailler principalement sur la longueur et le taux de dopage des échantillons, ce qui nécessite de mieux maîtriser la croissance.

Les premières performances obtenues pour une cavité plan dans la matrice de LGSB:Yb sont prometteuses, avec un rendement différentiel de 44% par rapport à l'énergie de pompe absorbée et un rendement optique de 38% ($4,6\text{mJ}$ de puissance laser à 1070nm pour $12,1\text{mJ}$ de pompe absorbée). L'état de polarisation ainsi que les caractéristiques spatiales du faisceau laser sont en cours d'étude.

Les tests lasers effectués sur le YCOB:Yb avaient pour but d'optimiser la cavité laser pour une configuration proche des tests d'auto-doublage de fréquence (miroir de sortie HR dans l'infra-rouge), et de comparer les différents échantillons disponibles. De ces études, il en ressort qu'une cavité avec un faisceau de pompe légèrement focalisé ($f_1 = 100\text{mm}$ et $f_2 = 75\text{mm}$, soit un diamètre de $150\mu\text{m}$ au centre du cristal) et un miroir de sortie de rayon de courbure 50mm ($T = 2\%$) présente le meilleur rendement différentiel (31%). De plus, les cristaux YCOB:Yb N°2, N°5 et N°7 présentent les meilleurs résultats et seront donc utilisés lors des tests d'auto-doublage de fréquence.

Dans la mesure où nous ne disposons pas de pièces orientées en condition d'accord de phase pour les matrices de *LGSB:Yb* et de *BCBF:Yb*, les tests de conversion de fréquence seront réalisés sur des cristaux de *YCOB* et de *YCOB:Yb*.

3.5 Expérience d'auto-doublage de fréquence dans la matrice de *YCOB:Yb*.

À la suite des tests lasers infra-rouge présentés dans la section 3.4.4 page 227, nous avons identifié les échantillons de *YCOB:Yb*(15%at) N°2, N°5 et N°7 comme les plus prometteurs pour réaliser l'auto-doublage de fréquence. Sur les deux faces des échantillons, un traitement antireflet²⁸ a été déposé aux longueurs d'onde 1089nm ($R < 0,25\%$) et 544,5nm ($R < 0.5\%$).

Le montage expérimental pour les tests d'auto-doublage de fréquence est donné à la Figure 3.80. Les lentilles achromatiques ont pour focales $f_1 = 100mm$ et $f_2 = 75mm$ (diamètre du faisceau de pompe de 150 μm au centre du cristal). Le miroir M_e possède un traitement HR dans la gamme 500-550nm et pour $\lambda > 1088nm$, et un traitement HT dans la gamme 950-1030nm. Le miroir de sortie présente un rayon de courbure de 10cm, ainsi qu'un traitement HR dans la gamme 980-1100nm et HT dans la gamme 500-550nm. À la suite du montage, un filtre KG5 de la marque Edmund Optics bloque le rayonnement laser autour de 1 μm et nous permet de mesurer uniquement le rayonnement doublé autour de 500nm²⁹. L'échantillon est refroidi grâce à un élément Peltier à la température de 6,66°C.

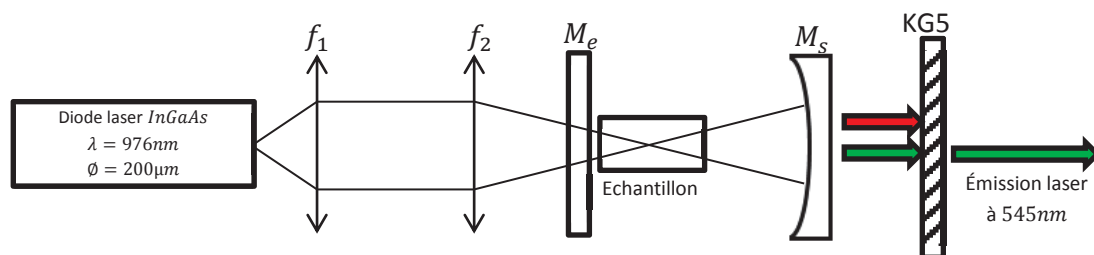


Figure 3.80 : Schéma expérimental du montage optique pour les tests d'auto-doublage de fréquence dans les cristaux de *YCOB:Yb*(15%at) taillés pour l'accord de phase à 1089nm.

La Figure 3.81 gauche reporte les résultats obtenus avec une longueur de cavité de 10cm (égal au rayon de courbure du miroir de sortie utilisé) dans l'échantillon de *YCOB:Yb*(15%at) N°2.

²⁸ Le traitement déposé n'est pas optimisé pour la longueur d'onde de pompe. Ainsi, les spectres de transmission des échantillons utilisés présentent des pertes par réflexion de l'ordre de 11% par face !

²⁹ Il s'agit en fait d'un filtre passe-bande ayant une transmission supérieure à 80% entre 350nm et 620nm. Les données constructeur indique une transmission d'environ 88% à 545nm, alors qu'un spectre de transmission réalisé au laboratoire indique une transmission de 77,5% à la même longueur d'onde.

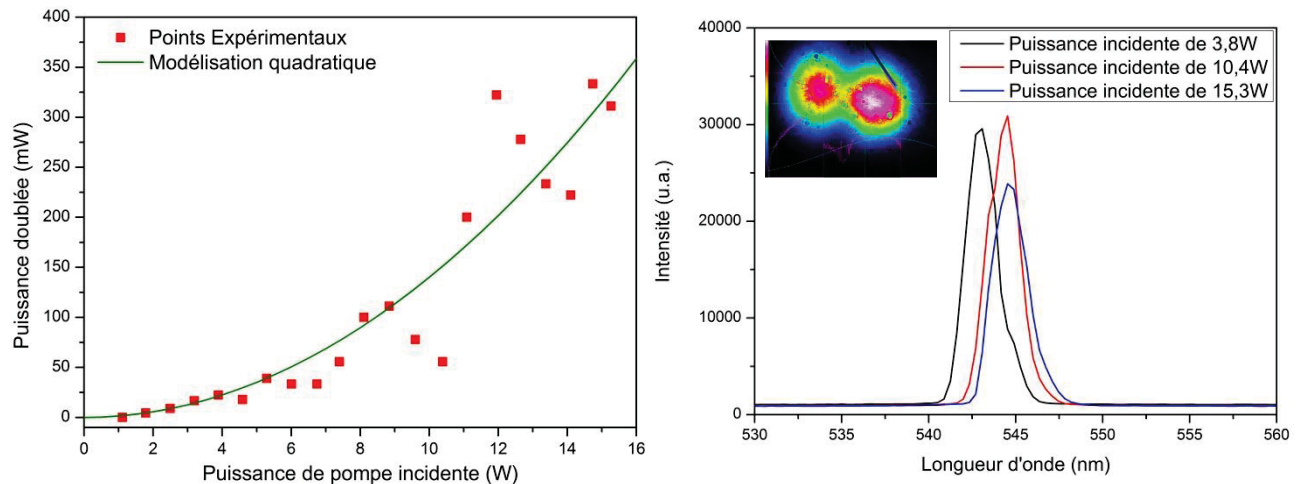


Figure 3.81 : À gauche, résultat de l'expérience d'auto-doublage de fréquence dans l'échantillon de YCOB:Yb(15%at) N°2. À droite, spectre d'émission du faisceau laser doublé vert pour différentes valeurs de puissance incidente. En encadré, profil 2D typique du faisceau laser vert.

Pour 14,7W de puissance incidente à 976nm, on obtient 330mW de puissance à 544,5nm, ce qui représente un rendement optique de 2,2%. Ces résultats constituent les meilleures performances obtenues à ce jour pour un cristal de YCOB:Yb.

Au cours de nos expériences, la puissance doublée intra-cavité était très instable comme en témoigne l'évolution chaotique des points expérimentaux à la Figure 3.81 gauche. On remarque de plus qu'à faible puissance de pompe incidente, l'émission laser infra-rouge semble se faire à 1086nm puisque la longueur d'onde du faisceau vert est à 543nm (Figure 3.81 droite). En revanche, pour des puissances de pompe incidente plus élevées, l'émission laser infra-rouge semble se faire à 1089nm étant donné que le faisceau laser vert est à 544,5nm (Figure 3.81 droite). Bien que, pour une puissance incidente fixée, l'émission laser verte semble se faire à une seule longueur d'onde³⁰, le profil 2D de ce même faisceau semble traduire la compétition entre plusieurs modes longitudinaux au sein de la cavité pour le faisceau laser infra-rouge.

Cette compétition de modes pourrait être une des raisons de l'instabilité de l'expérience d'auto-doublage de fréquence. Elle fait référence à ce qui est appelé le « green problem » [40] dans le cas du doublage de fréquence intra-cavité. Un des axes d'amélioration serait alors de filtrer spectralement ces différents modes au moyen d'un étalon en ajustant son épaisseur³¹, mais le choix de l'épaisseur de cet étalon reste délicat. L'étalon va introduire des pertes dans la cavité (3,5% par face pour les pertes par réflexion) qui pourraient éventuellement changer la longueur d'onde d'émission laser dans l'infra-rouge des échantillons de YCOB:Yb.

Une autre possibilité pour limiter le nombre de modes longitudinaux oscillants serait de travailler sur les traitements de surface des miroirs. C'est en pratique ce qui a changé entre les expériences de Xu [4] et les nôtres, le miroir d'entrée disposant alors d'un traitement surface visant à créer des pertes importantes pour une longueur d'onde inférieure à 1088nm. Pour renforcer cet effet, on pourrait penser utiliser un

³⁰ La largeur à mi-hauteur de l'émission laser verte est d'environ 1nm. Néanmoins, la résolution expérimentale du spectromètre utilisé pour mesurer la longueur d'onde est elle aussi de l'ordre d'1nm. Il n'est donc pas possible *a priori* de savoir si l'émission laser est monomode longitudinale ou pas.

³¹ Dans le cas d'un étalon en silice d'épaisseur 3mm, on va pouvoir sélectionner les modes longitudinaux espacés de $\Delta\lambda = 0,13\text{nm}$ ($\Delta\nu = 34\text{GHz}$ à 1089nm). Dans le cas d'un étalon d'épaisseur 0,3mm, on sélectionnera uniquement les modes longitudinaux espacés de $\Delta\lambda = 1,3\text{nm}$ ($\Delta\nu = 342\text{GHz}$ à 1089nm).

miroir de Bragg³² en tant que miroir d'entrée, ce qui permettrait d'avoir une bande passante encore plus restreinte autour d'une longueur d'onde spécifique (par exemple une bande passante de $0,1nm$ autour de $1090nm$). On pourrait ainsi espérer éliminer complètement tous les modes longitudinaux déléters.

Enfin, on pourrait aussi viser à réduire la longueur de cavité, afin d'augmenter l'espacement entre les différents modes longitudinaux. Néanmoins, les tests entrepris pour une longueur de cavité deux fois plus petite (utilisation d'un miroir de sortie présentant un rayon de courbure de $50mm$) n'ont pas permis de stabiliser la puissance doublée.

3.6 Conversion de fréquence : Génération de Seconde Harmonique en type I à $1064nm$.

3.6.1 Contexte.

Il existe une grande variété de cristaux non linéaires permettant la GSH en type I d'une émission laser autour de $1064nm$. Néanmoins, dans le but d'obtenir des forts rendements de conversion avec une puissance moyenne élevée, plusieurs critères sont importants : de bonnes propriétés optiques non linéaires (une grande acceptance angulaire, un faible walk-off et de grands coefficients non linéaires d_{il}), une très bonne qualité chimique (composition homogène pour éviter des fluctuations d'indices de réfraction et obtenir un minimum de pertes optiques), une ouverture de plusieurs centimètres de diamètre dans le cas de gros faisceaux, ainsi que des bonnes propriétés thermo-mécaniques pour éviter l'endommagement laser.

Les cristaux compatibles ayant été utilisés dans des expériences à fort rendement de conversion et à forte puissance moyenne sont : KH_2PO_4 (*KDP*), LiB_3O_5 (*LBO*), $CsLiB_6O_{10}$ (*CLBO*), $KTiOPO_4$ (*KTP*) et *YCOB*. Les expériences de conversion de fréquence (GSH) à forte puissance moyenne impliquant ces cristaux ont été résumés dans le Tableau 3.24 [41].

Cristal	Énergie à 1ω	Énergie à 2ω	Rendement de conversion	Durée de l'impulsion à 1ω	Densité de puissance (MW/cm^2)	Cadence des tirs à 1ω	Laser, lieu et date de l'expérience
<i>KDP</i>	417J	346J	83%	1ns	9500	Tir unique	Argus LLNL 1982
	10,75kJ	7,95kJ	74%	1ns	2500	Tir unique	Nova LLNL 1982
	810J	650J	80%	1ns	3000	Tir unique	Phébus CEA 1995
<i>CLBO</i>	34J	25J	74%	25ns	370	Tir unique	JAER 2002
<i>YCOB</i>	65J	32,7J	50%	15ns	120	10Hz	Mercury LLNL 2008
<i>KTP</i>	8,5J	5J	59%	8ns	170	33Hz	DAPKL TRW 1998
	82J	52J	76%	8ns	200	Tir unique	Alisé CEA 2006
<i>LBO</i>	135J	115J	85%	15ns	800	Tir unique	Alisé CEA 2006
	3,4J	3,2J	94%	3ns	800	Tir unique	Alisé CEA 2008
	236J	217J	92%	12ns	800	Tir unique	Alisé CEA 2009

Tableau 3.24 : Résultats d'expériences de GSH à forte puissance moyenne à $532nm$.

Le cristal de *KDP* a été intensivement étudié et utilisé car sa croissance en solution est très aisée, ce qui peut conduire à des diamètres utiles allant jusqu'à $50cm$. Néanmoins, à l'exception d'une acceptance

³² Les *Volume Bragg Gratings* (VBG) sont des matériaux amorphes présentant une variation périodique de leur indice de réfraction.

thermique importante, ses propriétés non linéaires restent très modestes. En comparaison, même si la taille des échantillons de *KTP* disponibles est plus faible (diamètre utile jusqu'à 40mm), le *KTP* possède un coefficient non linéaire très élevé associé à un faible angle de walk-off et une grande acceptance angulaire. Malgré des propriétés globalement moins bonnes que le *KTP*, le *LBO* est le matériau de référence pour des forts rendements de conversion à forte puissance moyenne, notamment grâce à de très faibles pertes par absorption et à une meilleure tenue au flux.

Cristal	<i>KDP</i> (Type II)	<i>KTP</i> (Type II)	<i>LBO</i> (Type I, plan XY)	<i>CLBO</i> (Type II)	<i>YCOB</i> (Type I plan ZX)
Hygroscopique	Oui	Non	Oui	Oui	Non
d_{eff} (pm/V)	0,33*	3,57*	0,83*	0,67*	1,02*
Angle de walk-off ρ (°)	1,41*	0,26*	0,40*	2,07*	1,26*
$\Delta\theta.L$ (°.cm)	0,14*	0,58	0,19	0,11*	0,060*
$\Delta T.L$ (K.cm)	13,3*	2,1*	3,2*	57,6*	11,72*
Coefficient d'absorption à 1ω et 2ω (%/cm)	0,1 [41]	0,5 [41]	0,005 [41]	0,1 [41]	0,1 [41]
Seuil de dommage (GW/cm^2) à 1064nm, pour une durée d'impulsion de 1ns	3 – 7 [42]	15 [43]	19 [44]	25 [45]	18,4 [46]

Tableau 3.25 : Comparaison de certaines propriétés physiques et optiques non linéaires pour la GSH à 1064nm. * Calculs effectués à partir du logiciel SNLO.

Tandis que pour des faibles densités de puissance, les cristaux de *LBO* et de *YCOB* ont des rendements de conversion proches (respectivement 55% et 60% pour des échantillons de 10mm à une densité de puissance de $0,4 GW/cm^2$ [47]), la plus grande acceptance angulaire du *LBO* lui permet d'atteindre des rendements plus élevés à plus forte densité de puissance (Figure 3.82) dès qu'il est nécessaire de focaliser le faisceau laser fondamental.

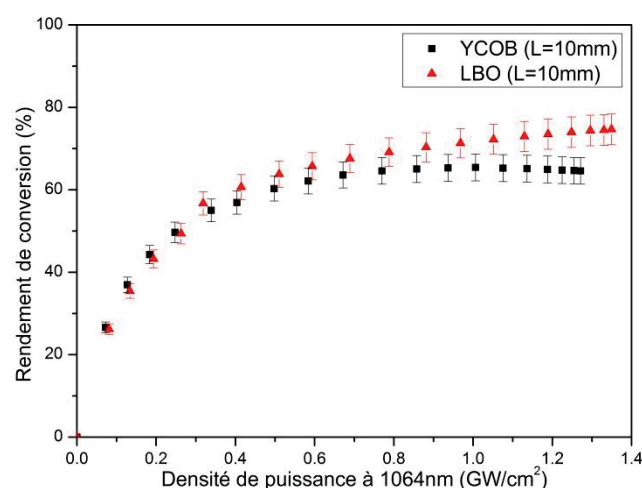


Figure 3.82 : Rendement de conversion pour la GSH de type I à 1064nm en fonction de la densité de puissance fondamentale à 1064nm dans des cristaux de *YCOB* et de *LBO* de 10mm de long taillés pour l'accord de phase à 1064nm [47].

Néanmoins, le *YCOB* reste un candidat sérieux de par sa grande acceptance thermique, son caractère non hygroscopique et son élaboration en grandes dimensions par les méthodes de tirage Czochralski ou Bridgman. De plus, étant donné la basse symétrie du *YCOB*, le maximum du coefficient non linéaire effectif (d_{eff}) ne se trouve pas dans les plans principaux du repère diélectrique qui sont habituellement exploités. Aucun résultat de la littérature pour la GSH de type I ne fait mention de la comparaison d'un cristal de *YCOB* taillé dans cette direction optimale hors des plans principaux avec un cristal de *LBO* pour des forts rendements de conversion.

Bien que les directions d'accord de phase conduisant à un d_{eff} maximum pour la GSH de type I à $1064nm$ soient bien identifiées, elles sont calculées à partir des équations de dispersion d'indice, dont plusieurs versions ont été publiées [28, 48, 49] (Tableau 3.26). Mais il existe surtout une grande disparité de résultats concernant l'évaluation des coefficients du tenseur d_{il} (Tableau 3.27), ce qui conduit à des prédictions très différentes pour l'efficacité optimale de conversion de fréquence.

Référence	Umemura et al. [48]	Mougel et al. [28]	Segonds et al. [49]
Direction d'accord de phase ($\theta; \varphi$) en GSH de type I pour d_{eff} maximal	(67,9°; 142,9°)	(67,15°; 143,25°)	(67,3°; 142,6°)

Tableau 3.26 : Directions d'accord de phase ($\theta; \varphi$) en GSH de type I publiées dans la littérature pour un d_{eff} maximal en utilisant le tenseur d_{il} publié par Pack [14].

Éléments du tenseur d_{il} (pm/V)	d_{11}	d_{12}	d_{13}	d_{15}	d_{24}	d_{23}
Pack et al. [14]	0,155	0,235/0,24	-0,59/-0,59	-0,30/-0,30	1,62/1,62	-1,20
Wang et al. [15]	0	0,24	-0,73	0,41	2,35	-1,6
Aka et al. [17]		0,34	-0,71		2,03	
Adams et al. [18]		0,26 \pm 0,04			1,69 \pm 0,17	
Chen et al. [16] (expérience)					1,36	-0,93
Chen et al. [16] modèle <i>GAUSSIAN 92</i>	-0,104	-0,015	-0,253	0,12	0,757	-1,02
Chen et al. [16] modèle <i>CNDO</i>	0,056	0,128	-0,186	0,151	1,081	-1,236

Tableau 3.27 : Éléments du tenseur d_{il} publiés dans la littérature.

Nous avons donc envisagé la première étude exhaustive de la GSH en type I à $1064nm$ dans *YCOB* à partir de la mesure directe de toutes les directions d'accord de phase hors des plans principaux ainsi que les rendements de conversion associés à ce processus.

3.6.2 Recherche d'un optimum pour la GSH en type I à $1064nm$.

Cette campagne de mesures a été réalisée en collaboration avec Patricia Segonds à l'Institut Néel. Afin d'accéder à toutes les directions de l'espace à partir d'un seul et unique échantillon, un cristal de *YCOB* a été usiné par l'institut Néel sous forme de sphère de diamètre $5,5mm$ polie à la qualité optique³³. Après avoir été orientée grâce aux rayons X (par la méthode Laue), la sphère est collée sur une tête goniométrique et montée sur un cercle Kappa (Figure 3.83).

³³ Un grand merci à Bertrand Ménaert pour avoir confectionné la sphère en premier lieu, et à Jérôme Debray pour l'avoir polie encore et encore au cours des différentes campagnes.

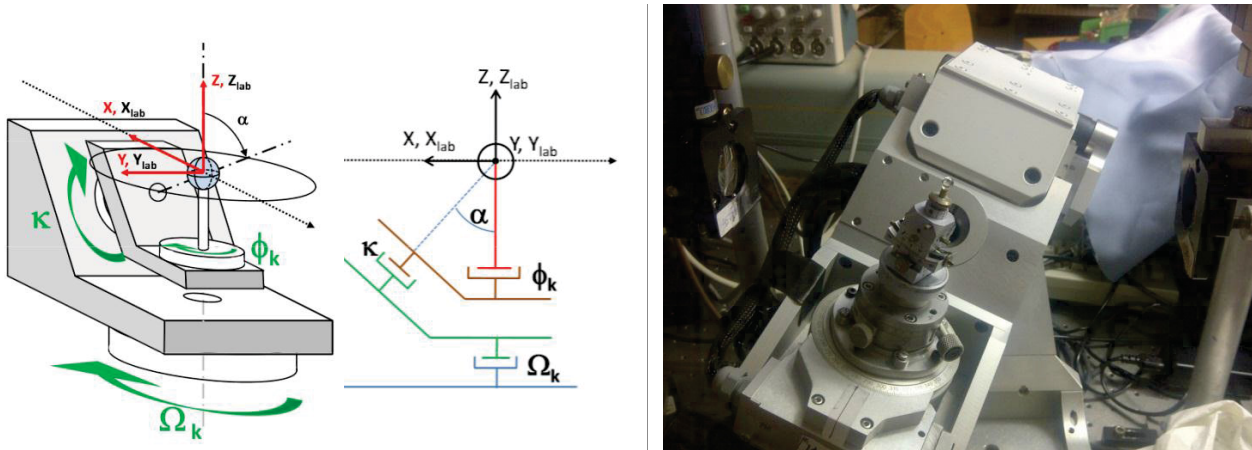


Figure 3.83 : Représentations schématisques, tridimensionnelle (gauche) et de profil (milieu), du cercle Kappa [50]. Photo de la sphère de YCOB et du cercle Kappa (droite).

Le schéma expérimental du montage est donné à la Figure 3.84. L'ensemble a été couplé par le biais d'éléments optiques à un laser $YAG:Nd$ émettant des impulsions nanosecondes d'énergie $20\mu J$ avec une fréquence de 10 Hz à la longueur d'onde fondamentale $1064nm$. Le faisceau laser est focalisé dans la sphère par le biais d'une lentille de focale f_1 , de sorte que sa propagation coïncide toujours avec un diamètre de la sphère. La mesure du coefficient d_{eff} associé à une direction d'accord de phase est effectuée à l'aide de deux photodiodes : une séparatrice permet de prélever une partie de faisceau infra-rouge à $1064nm$; les filtres Notch et BG40 permettent de couper totalement le faisceau infra-rouge résiduel et de ne mesurer que le faisceau vert doublé à $532nm$. Étant donné que la mesure absolue de ce coefficient sur sphère est délicate, nous avons normalisé l'efficacité de conversion de fréquence en prenant comme référence l'accord de phase dans le Plan ZX (direction d'accord de phase correspondant à $\theta = 30,8^\circ$ et $\varphi = 180^\circ$). La lame demi-onde ($\lambda/2$) permet d'ajuster la polarisation du faisceau infra-rouge afin de maximiser la conversion de fréquence pour toutes les directions d'accord de phase.

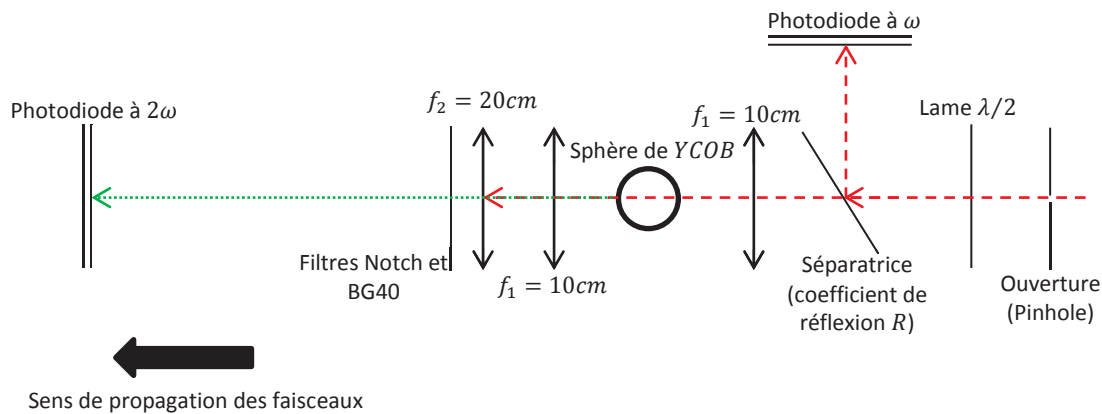


Figure 3.84 : Schéma expérimental utilisé pour déterminer les directions optimales pour la GSH de type I à $1064nm$ dans une sphère de YCOB.

La première étape consiste à aligner avec le plus de précision possible la sphère dans le plan ZX . En pratique, cela passe par la visualisation des deux axes optiques à l'aide d'un laser $He - Ne$ (Figure 3.85) dont le chemin optique est identique à celui du faisceau infra-rouge. En mesurant la position de ces axes dans les quadrants du plan ZX , nous pouvons remonter à la valeur de l'angle V_z avec une excellente précision (erreur $< 0,1^\circ$) puis déterminer la position des axes X et Z . Le zéro instrumental des angles du

cercle Kappa est alors fait lorsque la direction de propagation du faisceau coïncide avec l'axe Z de la sphère.

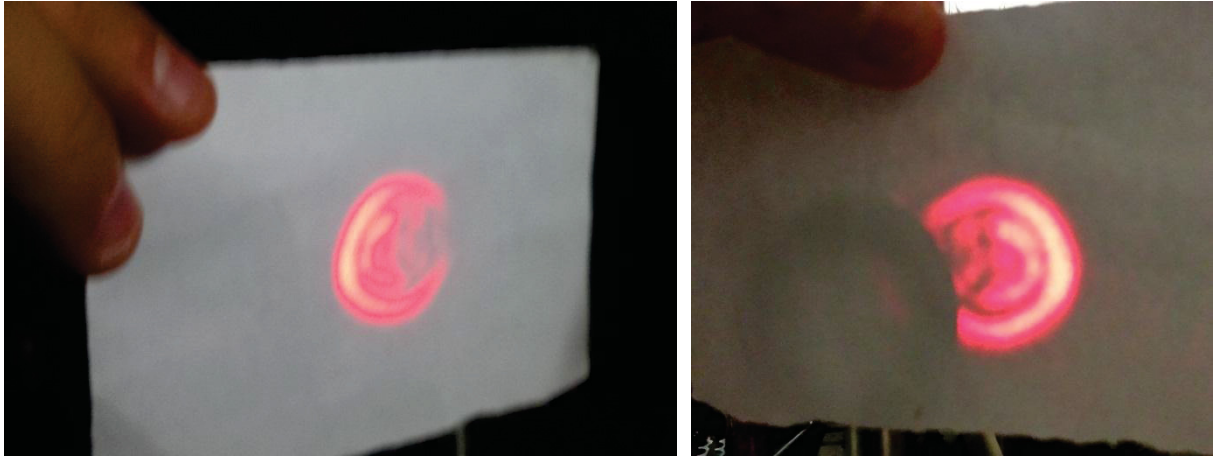


Figure 3.85 : Visualisation des axes optiques dans la sphère de YCOB à l'aide d'un laser d'alignement He – Ne.

Le premier point de mesure correspond à la direction d'accord de phase dans le plan ZX. On suit alors la courbe d'accord de phase en dehors du plan principal en incrémentant la valeur de l'angle κ et en s'assurant de ne pas perdre le signal doublé (Figure 3.83). Une fois incrémentée, on cherche le maximum de conversion en optimisant la lame demi-onde puis en optimisant les deux angles ϕ_k et Ω_k du cercle Kappa. Une fois l'optimum trouvé, les angles du cercle kappa sont convertis dans le repère diélectrique avec les angles sphériques (θ, φ) grâce au programme développé par Joly [50]. L'erreur expérimentale est alors de $\pm 1^{\circ 34}$.

Le groupe d'espace du YCOB étant Cm , il existe un miroir perpendiculaire à l'axe \vec{b} , confondu avec l'axe Y du repère diélectrique. Ainsi, le plan XZ constitue un plan miroir dans la maille de YCOB, mais aussi pour le d_{eff} (principe de Neumann). De plus, l'accord de phase dans une direction et dans la direction opposée (symétrie d'inversion) doit présenter la même efficacité de conversion, et ces deux directions partagent donc le même d_{eff} . Ainsi, parmi les octants de l'espace, quatre vont partager le même d_{eff} : on obtient donc une symétrie $\frac{2}{m}$ pour les propriétés de conversion de fréquence. Pour un couple $(\theta; \varphi)$ donné, les directions équivalentes du point de vue de l'efficacité sont données par (Figure 3.86) :

$$\begin{cases} d_{eff}(\theta; \varphi) = d_{eff}(\pi - \theta; \varphi - \pi) = d_{eff}(\pi - \theta; \pi - \varphi) = d_{eff}(\theta; -\varphi) = d_{eff}^1 \\ d_{eff}(\theta; \pi - \varphi) = d_{eff}(\pi - \theta; -\varphi) = d_{eff}(\pi - \theta; \varphi) = d_{eff}(\theta; \varphi - \pi) = d_{eff}^2 \\ d_{eff}^1 \neq d_{eff}^2 \end{cases}$$

³⁴ Malgré une précision d'orientation par la méthode de Laue pouvant atteindre $0,2^\circ$ dans le meilleur des cas, les étapes de découpe et de polissage ne nous permettent pas d'avoir une erreur inférieure au degré (voir Annexe 8 page 294).

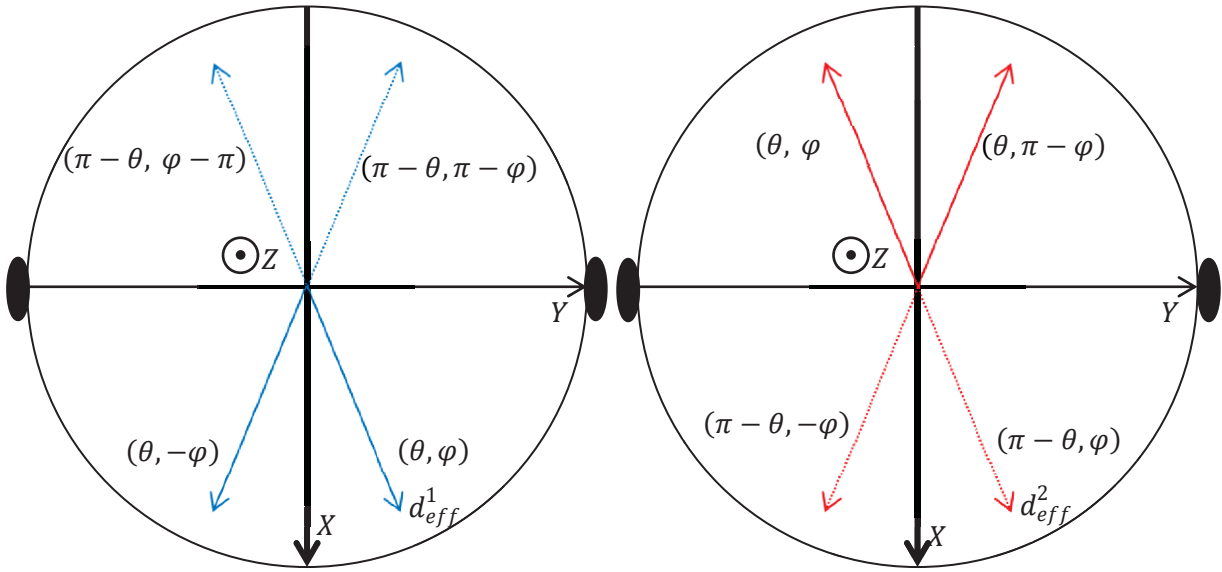


Figure 3.86 : Représentation des directions d'accord de phase équivalentes du point de vue de l'efficacité de conversion dans les différents octants (gauche pour d_{eff}^1 et droite pour d_{eff}^2). Les directions pointant vers les octants inférieurs sont en pointillés et celles pointant vers les octants supérieurs en traits pleins.

En se basant par exemple sur les indices publiés par Umemura [48] et sur les éléments du tenseur d_{ij} publiés par Pack [14], la Figure 3.87 retrace l'évolution du coefficient $d_{eff}(\theta; \varphi)$ en dehors des plans principaux pour la matrice de $YCOB$ dans un quadrant de l'espace ($\theta \in [0^\circ; 90^\circ]$ et $\varphi \in [0; 180^\circ]$) regroupant deux octants non équivalents du point de vue de l'efficacité de conversion : d_{eff}^1 pour $\theta \in [0^\circ; 90^\circ]$ et $\varphi \in [0^\circ; 90^\circ]$; d_{eff}^2 pour $\theta \in [0^\circ; 90^\circ]$ et $\varphi \in [90^\circ; 180^\circ]$. On retrouve bien que $d_{eff}(30,8^\circ; 0^\circ) \neq d_{eff}(30,8^\circ; 180^\circ)$ dans le plan ZX ($0,60 \text{ pm/V}$ contre $1,00 \text{ pm/V}$). De plus, pour l'octant avec d_{eff}^1 , on passe par deux valeurs nulles et par un maximum ($d_{eff}(\theta = 64,2^\circ; \varphi = 37,2^\circ) = 0,79 \text{ pm/V}$), tandis que pour d_{eff}^2 , on passe par une seule valeur nulle et un maximum plus élevé (atteint pour $(\theta; \varphi) = (67^\circ; 142,9^\circ)$ avec $1,42 \text{ pm/V}$).

Les mesures expérimentales que nous avons réalisées suivent la direction d'accord de phase dans l'octant qui présente le plus grand coefficient d_{eff} . Ainsi nous avons scanné l'octant de l'espace pour lequel θ varie de 30° à 90° quand φ varie de 180° à 150° .

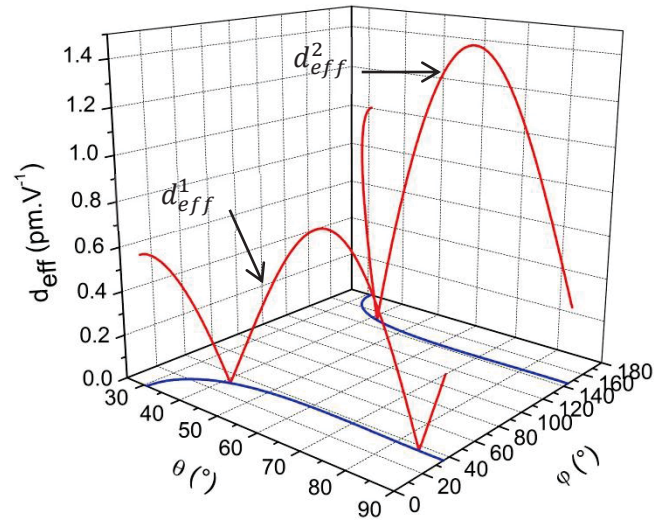


Figure 3.87 : Évolution du coefficient non linéaire effectif d_{eff} en fonction de la direction d'accord de phase ($\theta; \varphi$) pour la GSH en type I à $1064nm$ dans la matrice de *YCOB* dans un quadrant de l'espace regroupant deux octants non équivalents du point de vue du coefficient d_{eff} . Calcul basé sur les indices de réfraction de [48] et les éléments du tenseur d_{ij} de [14].

La Figure 3.88 compare les directions d'accord de phase trouvées expérimentalement avec les directions d'accord de phase prédites à partir des équations de dispersion des indices publiées dans la littérature. À l'erreur expérimentale près, nos mesures expérimentales sont conformes au modèle basé sur les indices de Mougel [28].

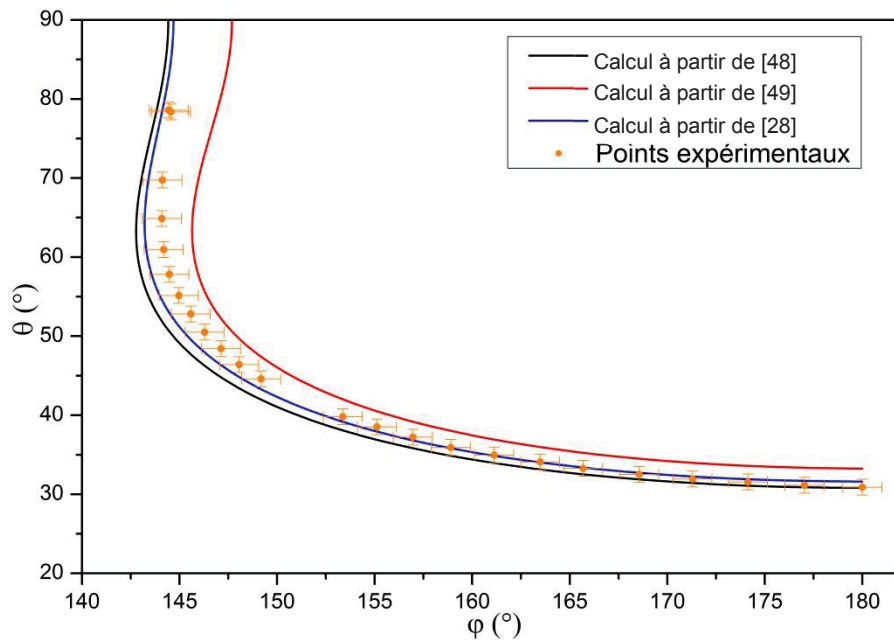


Figure 3.88 : Directions d'accord de phase pour la GSH de type I à $1064nm$ en dehors des plans principaux dans *YCOB* pour l'octant présentant les valeurs maximales du coefficient d_{eff} : comparaison entre les données expérimentales et celles calculées à partir des valeurs d'indices trouvées dans la littérature dans [28], [48] et [49].

La Figure 3.89 compare les valeurs de $d_{eff}(\theta; \varphi)$ trouvées expérimentalement avec les calculs utilisant les indices de réfraction de [28] et les différents jeux de d_{il} recensés au Tableau 3.27 page 237 (formules données en Annexe 2 et [51]). Les données sont normalisées par rapport à la valeur de d_{eff} dans le plan *ZX* ($\theta = 30,8^\circ$ et $\varphi = 180^\circ$).

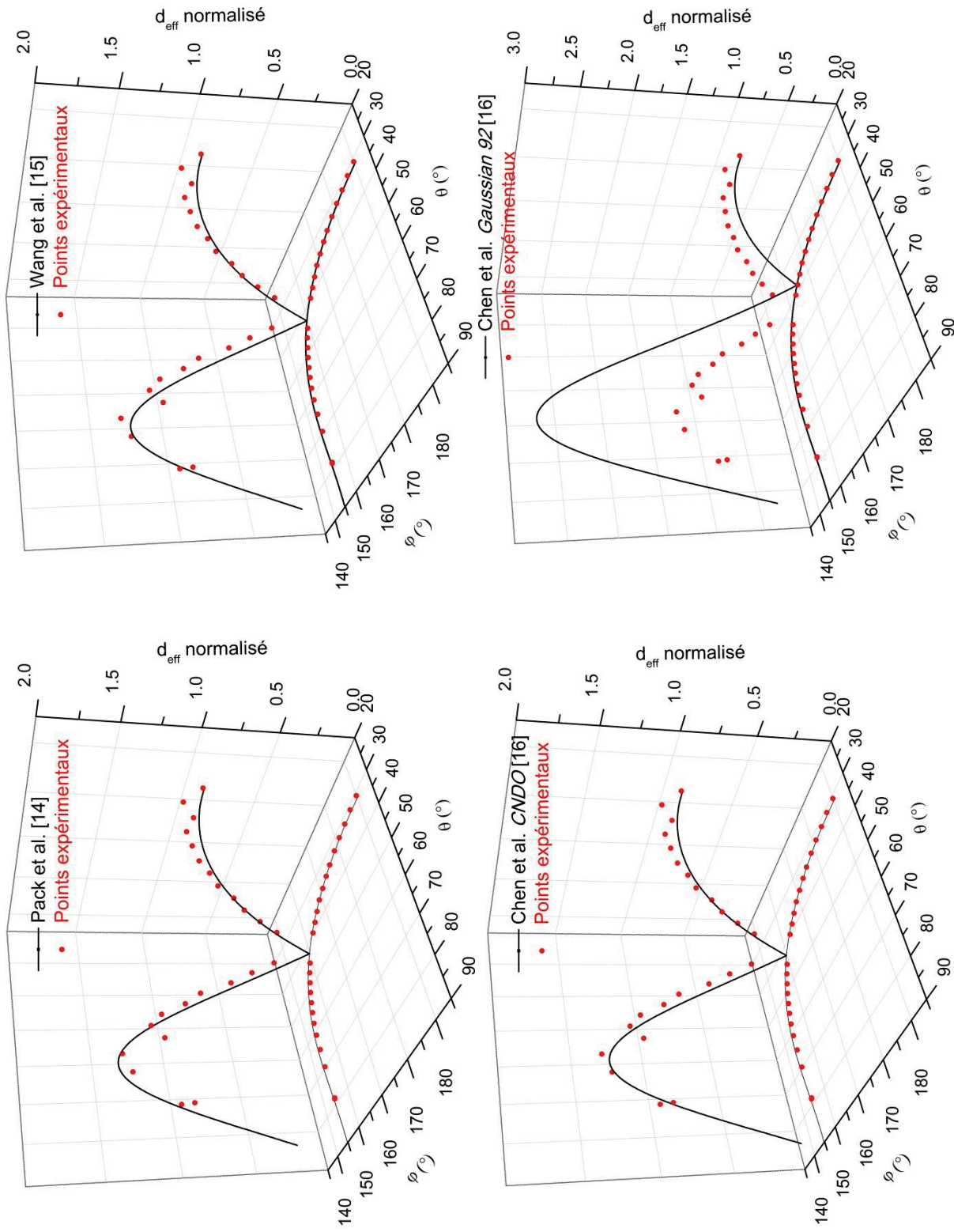


Figure 3.89 : Evolution du coefficient non linéaire d_{eff} normalisé le long des directions d'accord de phase situées hors des plans principaux pour la GSH de type I à 1064nm pour YCOB : comparaison entre les données expérimentales et celles calculées à partir des valeurs d'indices de [28] et des tenseurs d_{ij} publiés dans la littérature ([14], [15] et [16]).

L'interpolation de nos points expérimentaux nous donne une efficacité de conversion maximale pour la GSH de type I à $1064nm$ dans la direction $(\theta; \varphi) = (68 \pm 1^\circ; 144 \pm 1^\circ)$. Néanmoins, la mesure du rendement de conversion normalisé sur sphère ne permet pas de conclure quant au choix du tenseur de susceptibilité d_{il} . En effet, excepté pour les données de [16] utilisant le modèle *Gaussian 92*, on obtient un bon accord avec l'expérience. Pour trancher, il faudrait alors mesurer le rendement de conversion de façon absolue sur une lame orientée dans la direction optimale trouvée (ces mesures sont en cours et ne pourront pas être présentées ici ; la méthode d'orientation des lames sera présentée en Annexe 8 page 294).

Au cours de ces expériences, la sphère de *YCOB* a été endommagée dans le volume. Ainsi nous n'avons pas été en mesure de faire les mesures dans l'octant non équivalent du point de vue du coefficient d_{eff} (où on attend deux valeurs nulles ; voir Figure 3.87 page 241).

3.7 Conclusion du Chapitre 3.

Au cours de ce troisième chapitre, nous avons caractérisé les propriétés physiques et optiques des matrices de $BCBF:Yb$, de $LGSB:Yb$ et de $YCOB:Yb$.

Deux groupes d'espace ont été proposés pour $BCBF$, et l'hypothèse d'une transition de phase réversible a été proposée dans [5]. Les caractérisations que nous avons effectuées par les techniques d'ATD, de DRX en température et spectroscopie Raman ne permettent pas de conclure de façon sûre quant à la nature de la transition observée. Néanmoins, les études d'absorption et de RPE à basse température sur un échantillon de $BCBF:Sr(2\%)$ contenant des traces d'ions Yb^{3+} (0,06%at) tendent vers une description structurale $R3$ en raison de la complexité des spectres observés.

L'émission laser en régime continu dans le $BCBF(2\%Sr - 2\%Yb)$ a été réalisée pour la première fois, avec 425mW de puissance laser émise à 1034nm pour 13W de puissance incidente, et un rendement différentiel de 3,4%. Ces performances, bien que modestes, sont encourageantes.

Pour la matrice de $LGSB:Yb$, les coefficients d'expansion thermiques sont très anisotropes ($1,8 \times 10^{-6} K^{-1}$ pour la direction a contre $12,4 \times 10^{-6} K^{-1}$ pour la direction c), et nécessitent de bien gérer les effets thermiques lors du refroidissement de l'enceinte en fin de croissance.

La biréfringence du $LGSB$ ($\Delta n = 0,071$ à 1064nm) est adéquate pour permettre l'accord de phase pour la GSH en type I dans le proche infra-rouge. L'angle d'accord à 1040nm est estimé à 36°.

Bien que les analyses élémentaires réalisées au Chapitre 2 laissent penser à une occupation majoritaire du site du scandium par les ions ytterbium, les études spectroscopiques à basse température révèlent deux groupes de transitions au niveau de la zero-line : les ions ytterbium se répartiraient donc entre les sites du scandium et de la terre rare.

Comparativement aux matrices de $BCBF$ et de $YCOB$, les sections efficaces sont relativement faible : $0,8 \times 10^{-20} cm^2$ pour l'absorption en polarisation σ à 981,5nm (contre $2,8 \times 10^{-20} cm^2$ pour le $BCBF$ dans les mêmes conditions et $1,5 \times 10^{-20} cm^2$ pour le $YCOB$ pour une polarisation dans le plan ZX) et $0,2 \times 10^{-20} cm^2$ pour l'émission en polarisation σ à 1020nm (contre $1,1 \times 10^{-20} cm^2$ pour le $BCBF$ dans les mêmes conditions). De plus, au-delà de 1060nm, les sections efficaces d'émission du $LGSB$ sont comparables pour les deux états de polarisation, ce qui risque d'entraîner une instabilité de l'émission laser et donc *a fortiori* de l'auto-doublage de fréquence. Enfin, les sections efficaces de gain sont relativement plates pour les matrices de $LGSB:Yb$ et $YCOB:Yb$, ce qui pourrait conduire à une grande accordabilité de l'émission laser.

Des résultats très prometteurs ont cependant été obtenus pour $LGSB:Yb$ en cavité plan-plan pour la première fois au SSQEL (rendement différentiel de 44% et rendement optique de 38% par rapport à l'énergie de pompe absorbée).

La spectroscopie RPE de l'ion Yb^{3+} à 10K dans $YCOB$ révèle non seulement une occupation majoritaire dans le site l'yttrium (position de Wyckoff $2a$; symétrie ponctuelle C_s), mais aussi une occupation minoritaire dans un des deux types de calcium (position de Wyckoff $4b$, symétrie ponctuelle C_1). Le tenseur \hat{g} associé aux ions Yb^{3+} en site $2a$ a été mesuré, et son orientation dans le repère diélectrique est connue. Une déformation du signal RPE des ions Yb^{3+} en site $2a$ lorsque le champ magnétique pointe dans une direction proche de \vec{g}_X ou \vec{g}_Z a été observée lors d'une variation dans le plan ZX , mais n'a pas pu être reliée à un désordre structural.

Les expériences menées une sphère de $YCOB$, en collaboration avec l'Institut Néel, nous ont permis réaliser la première mesure direct de l'évaluation du rendement de conversion associé à des directions

d'accord de phase hors des plans principaux pour la GSH en type I à $1064nm$. Néanmoins seule la mesure du rendement de conversion de façon absolue sur une lame orientée dans la direction d'accord de phase optimale $(\theta; \varphi) = (68^\circ; 144^\circ)$ permettrait de conclure quant au tenseur d_{il} à appliquer. L'orientation de lames dans cette direction est en cours.

Les tests d'auto-doublage de fréquence ont été réalisés avec une cavité optimisée pour l'émission laser infra-rouge à $1\mu m$. Les meilleures performances obtenues sont de $330mW$ à $544,5nm$ pour $14,7W$ de puissance de pompe incidente (rendement optique de 2,2%). Ces résultats constituent les meilleures performances publiées pour la famille $RECOB:Yb$ ($RE = Gd, Y$). Néanmoins, l'auto-doublage de fréquence est toujours instable, et semble témoigner de la compétition de plusieurs modes longitudinaux.

Bibliographie du Chapitre 3

- [1] D. Rytz, A. Gross, S. Vernay, and V. Wesemann, “ $YAl_3(BO_3)_4$: a novel NLO crystal for frequency conversion to UV wavelengths”, *Proc. Spie*, vol. 6998, pp. 1–12, 2008.
- [2] F. Mougel, A. Kahn-Harari, G. Aka, D. Pelenc, “Structural and thermal stability of Czochralski grown $GdCOB$ oxoborate single crystals”, *J. Mater. Chem.*, vol. 8, pp 1619-1623, 1998.
- [3] R.D. Cowan, “Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures”, *J. Appl. Phys.*, vol. 34, pp 926-927, 1965.
- [4] K. Xu, “Nouveaux matériaux non linéaires pour la conception de dispositifs laser solides émettant dans l’ultra-violet et le vert”, Thèse de doctorat de l’Université Pierre et Marie Curie (PARIS VI), 2007.
- [5] R.K. Li, Q.D. Zeng, “Crystal growth, structure and phase transition of the nonlinear optical crystal $BaCaBO_3F$ ”, *J. Cryst. Growth*, vol. 382, pp 47-51, 2013.
- [6] P.W. Atkins, “Physical Chemistry”, 4th Ed., *W.H. Freeman and Company*, New York, 1990.
- [7] J. Li, J. Wang, X. Cheng, X. Hu, P.A. Burns, J.M. Dawes, “Thermal and laser properties of $Yb:YAl_3(BO_3)_4$ crystal”, *J. Cryst. Growth*, vol. 250, pp 458-462, 2003.
- [8] R. Möckel, “Growth and properties of $GdCa_4O(BO_3)_3$ single crystals”, *Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium*, Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, 2012.
- [9] J. Luo, S.J. Fan, H.Q. Xie, K.C. Xiao, S.X. Qian, Z.W. Zhong, G.X. Qian, R.Y. Sun, J.Y. Xu, “Thermal and Nonlinear Optical Properties of $Ca_4YO(BO_3)_3$ ”, *Cryst. Res. Technol.*, vol. 36, pp 1215-1221, 2001.
- [10] P. Segonds, B. Boulanger, B. Ménaert, J. Zaccaro, J.P. Salvestrini, M.D. Fontana, R. Moncorgé, F. Porée, G. Gadret, J. Mangin, A. Brenier, G. Boulon, G. Aka, D. Pelenc, “Optical characterizations of $YCa_4O(BO_3)_3$ and $Nd:YCa_4O(BO_3)_3$ crystals”, *Optical Materials*, vol. 29, pp 975-982.
- [11] P. Loiko, X. Mateos, Y. Wang, Z. Pan, K. Yumashev, H. Zhang, U. Griebner and V. Petrov, “Thermo-optic dispersion formulas for YCOB and GdCOB laser host crystals”, *Optical Material Express*, vol. 5, pp 1089-1097, 2015.
- [12] H. Zhang, X. Meng, L. Zhu, X. Liu, R. Cheng, Z. Yang, S. Zhang, L. Sun, “Growth and thermal properties of $Yb:YCa_4O(BO_3)_3$ crystal”, *Material Letters*, vol. 43, pp 15-18, 2000.
- [13] W. Sellmeier, “Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge im Spectrum einiger Substanzen”, *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 219, pp 272-282, 1871.
- [14] M.V. Pack, D.J. Armstrong, A.V. Smith, G. Aka, B. Ferrand and D. Pelenc “Measurement of the $\chi^{(2)}$ tensor of $GdCa_4O(BO_3)_3$ and $YCa_4O(BO_3)_3$ crystals”, *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 22, pp 417-425, 2005.
- [15] Z. Wang, J. Liu, R. Song, H. Jiang, S. Zhang, K. Fu, C. Wang, J. Wang, Y. Liu, J. Wei, H. Chen, and Z. Shao, “Anisotropy of nonlinear-optical property of $RCOB$ ($R = Gd, Y$) crystal”, *Chin. Phys. Lett.*, vol. 18, pp 385–387, 2001.
- [16] C. Chen, Z. Shao, J. Jiang, J. Wei, J. Lin, J. Wang, N. Ye, J. Lu, B. Wu, M. Jiang, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, “Determination of the nonlinear optical coefficients of $YCa_4O(BO_3)_3$ crystal”, *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 17, pp 566–571, 2000.

- [17] G. Aka, F. Mougél, D. Pelenc, B. Ferrand, and D. Vivien, "Comparative evaluation of $GdCOB$ and $YCOB$ nonlinear optical properties in principal and out of principal plane configurations for the 1064 nm Nd:YAG laser frequency conversion", *Nonlinear Materials, Devices, and Applications Proc. SPIE*, vol. 3928, pp 108–114, 2000.
- [18] J.J. Adams, C.A. Ebbers, K.I. Schaffers, and S.A. Payne, "Nonlinear optical properties of $LaCa_4O(BO_3)_3$ ", *Opt. Lett.*, vol. 26, pp 217–219, 2001.
- [19] R. J. Gehr and A. V. Smith, "Separated-beam nonphase-matched second-harmonic method of characterizing nonlinear optical crystals", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 15, pp 2298–2307, 1998.
- [20] X. XU, N. Ye, " $Gd_xLa_{1-x}Sc_3(BO_3)_4$: A new nonlinear optical crystal", *J. Cryst. Growth*, vol. 324, pp. 304–308, 2011.
- [21] S. Amano, T. Mochizuki, "Diode-pumped $NYAB$ green laser", *Nonlinear Opt.*, vol 1, pp 297–306, 1991.
- [22] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan, "Handbook of nonlinear optical crystals", *Ed. Springer, Berlin*, 1991.
- [23] O. Guillot-Noël, "Probabilités de transition et largeur des raies d'absorption dans la matrice laser $YVO_4:Nd$, interactions $Nd-Nd$ et Nd -matrice, effets de champ cristallin, liaison chimique", Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (PARIS VI), 1998.
- [24] E. Antic-Fidancev, "Simple way to test validity of $^{2S+1}L_J$ barycenters of rare earth ions", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 300–301, pp 2–10, 2000.
- [25] K.N. Boldyrev, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, M. Bettinelli, "Nonequivalent Yb^{3+} centers in $Y_{1-x}Yb_xAl_3(BO_3)_4$ laser crystals", *Quantum Electronics*, vol. 41, pp 120–124, 2011.
- [26] J. Lu, J.F. Bisson, K. Takaichi, T. Uematsu, A. Shirakawa, M. Musha, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, and A.A. Kaminskii, " $Yb^{3+}:Sc_2O_3$ ceramic laser", *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp 1101–1103, 2003.
- [27] K. Petermann, U. Wolters, P. Koopmann, G. Huber, "Novel Laser Materials", *540 Wilhelm and Else Heraeus-Seminar*, Juillet 2013.
- [28] F. Mougél, "Les oxoborates de calcium et de terres rares (TR) $Ca_4TRO(BO_3)_3$ – Une nouvelle famille de matériaux à fonctions multiples pour l'optique : Croissance cristalline, propriétés non linéaires et laser.", Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (PARIS VI), 1999.
- [29] K.I. Schaffers, L.D. DeLoach and S.A. Payne, "Crystal Growth, Frequency Doubling and Infrared Laser Performance of $Yb^{3+}:BaCaBO_3F$ " *IEEE J. of Quant. El.*, vol. 32, pp 741–748, 1996.
- [30] C. Kränkel, J. Johannsen, R. Peters, K. Petermann, G. Huber, "Continuous-wave high power laser operation and tunability of $Yb:LaSc_3(BO_3)_4$ in thin disk configuration", *Appl. Phys. B*, vol. 87, pp 217–220, 2007.
- [31] J.M. Dawes, P. Dekker, P. Burns, and J.A. Piper, "Self-Frequency-Doubling Ytterbium Lasers", *Optical Review*, vol. 12, pp 101–104, 2005.
- [32] S. Ilas, "Élaboration et caractérisation de matériaux non linéaires pour la conception de dispositifs laser émettant dans l'ultraviolet", Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (PARIS VI), 2014.

- [33] K. Petermann, D. Fagundes-Peters, J. Johannsen, M. Mond, V. Peters, J.J. Romero, S. Kutovoi, J. Speiser, A. Giesen, "Highly Yb-doped oxides for thin-disc lasers", *J. Cryst. Growth*, vol. 275, pp 135-140, 2005.
- [34] P. Wang, J.M. Dawes, P. Dekker, D.S. Knowles, J.A. Piper, B. Lu, "Growth and evaluation of ytterbium-doped yttrium aluminum borate as a potential self-doubling laser crystal", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 16, pp 63-69, 1999.
- [35] P. Dekker, J.M. Dawes, J.A. Piper, Y. Liu, J. Wang, "1.1W CW self-frequency-doubled diode-pumped Yb:YAl₃(BO₃)₄ laser", *Optics Communication*, vol.195, pp 431-436, 2001.
- [36] J. Liu, H. Zhang, J. Wang and V. Petrov, "Output-coupling-dependent polarization state of a continuous wave Yb:YCa₄O(BO₃)₃ laser", *Optics Letters*, vol. 32, pp 2909-2911, 2007.
- [37] L. Shah, Q. Ye, J.M. Eichenholz, D.A. Hammons, M. Richardson, B.H.T. Chai, R.E. Peale, "Laser tunability in Yb³⁺:YCa₄O(BO₃)₃ {Yb:YCOB}", *Optics Communication*, vol. 167, pp 149-153, 1999.
- [38] J. Liu, W. Han, H. Zhang, J. Wang and V. Petrov, "Comparison of laser performance of Yb:YCa₄O(BO₃)₃ crystals cut along the principal optical axes", *Appl. Phys. B*, vol. 91, pp 329-323, 2008.
- [39] J. Liu, W. Han, X. Chen, Q. Dai, H. Yu, and H. Zhang, "Continuous-Wave and Passive Q-Switching Laser Performance of Yb:YCa₄O(BO₃)₃ Crystal", *IEEE J. of Selected Topics in Quant. Electron.*, vol. 21, 2015.
- [40] T. Baer, "Large-amplitude fluctuations due to longitudinal mode coupling in diode-pumped intracavity-doubled Nd:YAG lasers", *J. Opt. Soc. Am. B.*, vol. 3, pp 1175-1180, 1986.
- [41] G. Mennerat, J. Rault, O. Bonville, O. Hartmann, L. Marmande, P. Canal, L. Patissou, "Doublement de fréquence à très forte énergie dans LBO – Rendement extrêmes et tolérances, " *Journée Nationale des cristaux pour l'Optique*, 2009.
- [42] J.E. Swain, S.E. Stokowski, D. Milam, G.C. Kennedy, "The effect of baking and pulsed laser irradiation on the bulk laser damage threshold of potassium dihydrogen phosphate crystals", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 41, pp 12-14, 1982.
- [43] T.Y. Fan, C.E. Huang, B.Q. Hu, R.C. Eckardt, Y.X. Fan, R.L. Byer, R.S. Feigelson, "Second harmonic generation and accurate index of refraction measurements in flux-grown KTiOPO₄", *Appl. Opt.*, vol. 26, pp 2390-2394, 1987.
- [44] C. Chen, "Chinese lab grows new nonlinear optical borate crystals", *Laser Focus World*, vol. 25, pp 129-137, 1989.
- [45] T. Sasaki, I. Kuroda, S. Nakajima, S. Watanabe, Y. Mori, S. Nakai, "New Nonlinear Optical Crystal Cesium Lithium Borate", *OSA Proc. Advanced Solid-State Lasers*, vol. 24, 1995.
- [46] M. Yoshimura, T. Kobayashi, H. Furuya, K. Murase, Y. Mori, T. Sasaki, "Crystal growth and optical properties of yttrium calcium oxyborate YCa₄O(BO₃)₃", *ASSL SA Trends in Optics and Photonics Series*, vol. 19, pp. 561–564, 1998.
- [47] P. Loiseau, T. Taira, G. Aka, "Review and evaluation of the nonlinear capabilities of RECOB (RE = Gd, Y) oxyborate crystals for SHG", *Advanced Solid State Photonics*, poster presentation, 2011.

- [48] N. Umemura, H. Nakao, H. Furuya, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, K. Yoshida, K. Kato, "90° Phase-Matching Properties of $YCa_4O(BO_3)_3$ and $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 40, pp 596-600, 2001.
- [49] P. Segonds, B. Boulanger, J.-Ph. Fève, B. Ménaert, J. Zaccaro, G. Aka, D. Pelenc, "Linear and nonlinear optical properties of the monoclinic $YCa_4O(BO_3)_3$ crystal", *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 21, pp 765-769, 2004.
- [50] S. Joly, "Etude des distributions angulaires d'absorption et d'auto-doublage de fréquence du cristal biaxe monoclinique $YCa_4O(BO_3)_3$ dopé avec des ions Nd^{3+} ", Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 2009.
- [51] P. Tzankov and V. Petrov, "Effective second-order nonlinearity in acentric optical crystals with low symmetry", *Appl. Opt.*, vol.44, pp 6971-6985, 2005.

Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse nous nous sommes intéressés à la problématique des systèmes lasers solides émettant dans la gamme du vert. Les solutions proposées habituellement reposent sur la combinaison d'un « étage laser » (matrice cristalline dopée par des ions luminescents) et d'un « étage non linéaire » (matrice cristalline non-centrosymétrique et non cubique) permettant la conversion de fréquence du faisceau laser fondamentale.

Une autre alternative, que nous avons explorée dans ce travail, consiste à combiner ces deux étages au sein d'une seule et même matrice cristalline non linéaire dopée par des ions luminescents. Étant donné que l'ion Yb^{3+} présente plusieurs avantages par rapport à l'ion Nd^{3+} , et compte tenu du faible nombre de bons candidats recensés dans la littérature dans le cas d'un dopage Yb^{3+} , nous avons cherché à élaborer sous forme de monocristaux, et à caractériser leurs propriétés optiques, deux nouvelles matrices bi-fonctionnelles : $BaCaBO_3F:Yb$ ($BCBF:Yb$) et $La_xGd_ySc_z(BO_3)_4:Yb$ ($x + y + z = 4$; $LGSB:Yb$). Nous nous sommes aussi intéressés à la matrice $YCa_4O(BO_3)_3:Yb$ ($YCOB:Yb$) dont la cristallogenèse est bien maîtrisée, mais dont les performances d'auto-doublage de fréquence sont encore limitées.

Matrice $BCBF:Yb$

Le $BCBF$ ($BaCaBO_3F$) est un matériau **relativement mou** (5 sur l'échelle de Mohs), à **fusion congruente** (autour de $1100^\circ C$), qui peut donc être élaboré par la méthode de tirage Czochralski. Après optimisation des paramètres de croissance, des études antérieures menées au laboratoire ont conduit à de beaux cristaux. Cependant, la croissance de monocristaux dopés ytterbium n'avait pas été concluante. Cela a été attribué au mécanisme de compensation de charge envisagé, à savoir une substitution anionique des ions fluorure par les ions oxygène.

Notre travail a tout d'abord cherché à optimiser les conditions de synthèse de la phase $BCBF$ par réaction à l'état solide. Il a été trouvé qu'un frittage sous **atmosphère d'air**, en **une étape** et avec l'ajout d'un **agent fluorant** comme NH_4F , HF permettait de synthétiser la phase voulue, et ce sans la présence d'une phase intermédiaire $BaCa_2(BO_3)_2$.

La croissance du $BCBF:Yb$ a ensuite été envisagée avec l'ajout d'un co-dopant cationique (Na^+) dans le site du calcium. L'optimisation des paramètres de tirage conduit alors à une **atmosphère de croissance neutre** (N_2), une **faible vitesse de rotation** ($5rpm$) et une **faible vitesse de tirage** (de l'ordre de $0,2 - 0,3mm/h$). Les monocristaux ainsi obtenus présentent une bien **meilleure qualité cristalline**, comparativement aux précédents essais réalisés au laboratoire. Néanmoins, les analyses élémentaires réalisées sur différentes parties des cristaux révèlent un coefficient de partage effectif des ions Yb^{3+} bien **supérieur à l'unité** (environ 3), alors que les ions Na^+ **ne semblent pas** agir comme un **compensateur de charge total** pour les ions Yb^{3+} . Il semblerait en outre que l'**ajout de strontium** dans le bain, dont le but initial était de renforcer la tenue mécanique, **aide à la croissance** de la phase de $BCBF$, même si le coefficient de partage effectif de ces ions Sr^{2+} est évalué à 0,2. Les analyses élémentaires nous ont aussi permis d'identifier deux mécanismes de compensation de charge probables : la création de lacunes de calcium et la substitution anionique du fluor par l'oxygène.

Conclusion générale.

Le groupe d'espace du *BCBF* est sujet à controverse, et la question d'une transition de phase réversible vers 260°C (*R3* vers $P\bar{6}2m$) a été proposée dans la littérature. La technique d'ATD n'étant pas suffisamment sensible, nous avons dû faire appel à d'autres techniques de caractérisation afin de lever l'ambiguïté sur le groupe d'espace.

Sur un échantillon très peu dopé en ions ytterbium (0,06%at), on observe à basse température (8K) des **spectres RPE, d'absorption et d'émission trop complexes** pour être attribués à une structure $P\bar{6}2m$.

Seuls les diffractogrammes à température ambiante des échantillons contenant peu d'ytterbium (< 0,1%at) présentent des **pics de diffraction supplémentaires**, associés à une sur-structure *R3* du groupe d'espace $P\bar{6}2m$. Au-delà de 260°C, ceux-ci disparaissent. Néanmoins, l'étude par diffraction des rayons X en température révèle un léger **changement de pente dans l'évolution des paramètres de maille vers 260°C**, et ce même pour des échantillons contenant plus d'ytterbium (> 2%at) dans la matrice de *BCBF*. La comparaison des **spectres Raman** en lumière polarisée et en température ne montre **pas de changement caractéristique et discontinu** qui pourrait témoigner d'une modification structurale profonde. Il semblerait donc que la rupture de pente (dans l'évolution des paramètres de maille) observée sur les diffractogrammes en température soit due à une **transition ordre-désordre** plus qu'à une transition de phase du premier ordre.

Finalement, la combinaison de ces différentes études nous laisse penser que le groupe d'espace du *BCBF* est ***R3***, et que les ions ytterbium s'insèrent *a priori* dans les **neufs sites cristallographiques légèrement différents du calcium**. Le désordre créé par l'insertion des ions Yb^{3+} (à plus de 2%at) se traduit par une structure moyennée apparente $P\bar{6}2m$.

Pour la première fois, l'émission laser en régime continu dans le *BCBF* substitué au strontium et dopé par les ions Yb^{3+} a été démontrée. **Les meilleurs résultats obtenus sont de 425mW de puissance laser émise à 1034nm pour 13W de puissance incidente (rendement optique de 3,3%), et un rendement différentiel de 3,4%**. Ces performances, bien que modestes, restent encourageantes, compte tenu des bonnes propriétés spectroscopiques de l'ion ytterbium dans *BCBF* ($\sigma_{em} = 1,510^{-20}cm^2$ pour la polarisation σ à 1032nm).

Les perspectives pour le *BCBF* concernent principalement la croissance du matériau. D'autres **codopages cationiques** peuvent être envisagés dans le **site du baryum** (avec du potassium par exemple) ce qui conduirait au composé $(Ba_{1-x}K_x)(Ca_{1-x}Yb_x)BO_3F$.

L'autre perspective concerne la caractérisation précise des propriétés non linéaires du matériau. En premier lieu, les indices de réfraction du *BCBF* dopé ytterbium doivent être mesurés, afin de pouvoir déterminer correctement les angles d'accord de phase. Par la suite, des tests de conversion de fréquence pour la Génération de Seconde Harmonique en type I auront pour but de mesurer précisément le coefficient d_{eff} . Enfin des tests d'auto-doublage de fréquence pourront être envisagés.

Matrice LGSB : Yb

La matrice de *LGSB* ($La_{1-x}Gd_xSc_3(BO_3)_4$) présente une structure non-centrosymétrique *R32* lorsque le taux de gadolinium dans le cristal est suffisant, par exemple égal à 0,4. Par analogie avec $LaSc_3(BO_3)_4$ (*LSB* de groupe d'espace $C_{2/c}$), *LGSB* est un composé **péritectique**, et il peut être élaboré par la **méthode Czochralski à partir d'un bain déficient en borate de scandium**, ce qui revient en fait à ajouter un « flux » $(La_{0,6}Gd_{0,4})BO_3$ au composé $(La_{0,6}Gd_{0,4})Sc_3(BO_3)_4$. La composition globale de la charge servant au tirage Czochralski s'écrit alors sous la forme $(La_{0,6}Gd_{0,4})_{1+x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$.

Conclusion générale.

Nos essais de réaction à l'état solide indiquent que pour une composition du bain **avec $x \geq 0,2$, la phase calcite de $ScBO_3$ ne se forme pas**. Or cette phase a été identifiée (au cours des premiers essais menés au laboratoire il y a 10 ans) comme le **frein principal** à la croissance du *LGSB* à partir de l'état fondu. Le cristal $La_{0,663}Gd_{0,351}Yb_{0,047}Sc_{2,938}(BO_3)_4$, obtenu à partir d'un bain de composition $(La_{0,5825}Gd_{0,3825}Yb_{0,035})_{1,3}(Sc_{0,988}Yb_{0,012})_{2,7}(BO_3)_4$, présente la meilleure qualité cristalline parmi nos différents essais de croissance (croissance avec tige d'iridium).

Les autres essais que nous avons menés se sont basés sur la composition étudiée par nos partenaires du SSQEL, et sur leurs paramètres de tirage optimisés pour des cristaux de petits diamètre (13mm) : **vitesse de tirage élevée (2mm/h) et vitesse de rotation faible (10rpm)**. Malgré de très beaux cristaux ainsi obtenus au SSQEL, nos essais de croissance sur germe n'ont pas été concluants, principalement à cause de **la difficulté à reproduire les gradients thermiques** dans des montages de taille plus importante. **L'apport de la simulation** (logiciel permettant la résolution d'éléments finis) pour modéliser les gradients thermiques dans l'enceinte de croissance devrait permettre d'évaluer plus finement l'effet des différents éléments réfractaires en vue de leur utilisation.

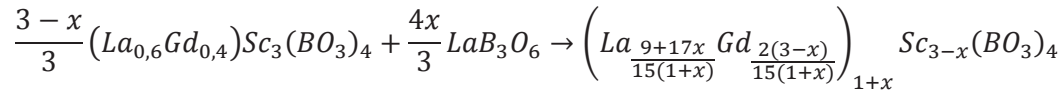
À partir d'un cristal de *LGSB* non dopé fourni par le SSQEL, un échantillon prismatique a été taillé afin de mesurer les indices de réfraction. **Le *LGSB* présente une biréfringence adéquate ($\Delta n = 0,078$ à $1064nm$) permettant un accord de phase de type I pour la Génération de Seconde Harmonique depuis l'infra-rouge vers le vert**. Cet angle d'accord de phase a été prédit à 36° pour la conversion $1064nm \rightarrow 532nm$.

Les propriétés spectroscopiques de l'ion Yb^{3+} dans la matrice de *LGSB* ont été évaluées par des mesures d'absorption et d'émission en lumière polarisée. Bien que les analyses élémentaires pouvaient laisser penser que l'insertion des ions Yb^{3+} se faisait majoritairement dans le site du scandium, les mesures d'absorption et d'émission à basse température (8K) montre clairement deux groupes de transitions au niveau de la zero-line : **les transitions autour de 986nm sont attribuées aux ions Yb^{3+} dans le site de la terre rare, tandis que les transitions autour de 972nm sont attribuées aux ions Yb^{3+} dans le site du scandium**. D'autre part, le *LGSB* à température ambiante présente des sections efficaces d'absorption ($0,8 \times 10^{-20} cm^2$ pour l'absorption en polarisation σ à 981,5nm) et d'émission ($0,2 \times 10^{-20} cm^2$ pour l'émission en polarisation σ à 1020nm) **assez faibles** par rapport au composé iso-structural de $YAl_3(BO_3)_3$ (*YAB*). Le fait que les sections efficaces d'émissions soient **faiblement anisotropes au-delà de 1060nm** pourrait s'avérer contraignant pour des applications d'auto-doublage de fréquence (risque de changement de l'état de polarisation du faisceau laser en cours d'opération). On peut aussi attendre une grande accordabilité de l'émission laser sachant que les sections efficaces de gain sont relativement plates. Cependant, cela pourrait être un bon avantage pour des émissions laser en régime femtoseconde.

La démonstration de l'effet laser a été effectuée pour la première fois par nos partenaires du SSQEL en cavité plan-plan et en régime quasi-continu. Des résultats très prometteurs ont été obtenus (rendement différentiel de 44% par rapport à l'énergie de pompe absorbée et rendement optique de 38% avec 4,6mJ de puissance laser à 1070nm pour 12,1mJ de pompe absorbée). Des caractérisations complémentaires (état de polarisation du faisceau laser, optimisation de la teneur en ions Yb^{3+} et de la longueur des échantillons) sont en cours actuellement. Des tests de conversion de fréquence sur des pièces orientées sont prévus afin de déterminer expérimentalement les performances non linéaires de cette matrice. Par la suite, des tests d'auto-doublage de fréquence pourront être envisagés.

Conclusion générale.

Un nouvelle piste d'étude intéressante pour la croissance du *LGSB* concerne l'utilisation du flux LaB_3O_6 dont l'avantage par rapport au flux $(La,Gd)BO_3$ est sa **température de fusion plus basse** ($1140^\circ C$ contre environ $1600^\circ C$ pour la solution solide $(La,Gd)BO_3$). Ce flux pourrait néanmoins présenter un inconvénient en raison de sa plus grande viscosité. Le bain enrichi avec le flux LaB_3O_6 peut alors s'écrire :



Matrice *YCOB* : *Yb*

À partir du cristal de *YCOB:Yb*(0,05%at), nous avons étudié l'environnement des ions Yb^{3+} par la technique de RPE à 10K. **On y observe alors uniquement deux sites cristallographiques principaux d'insertion : un site majoritaire correspondant à celui de l'yttrium (position de Wyckoff *2a*, et de symétrie C_3) et un site minoritaire correspondant à un des deux types de calcium (position de Wyckoff *4b*, et de symétrie C_1).** Les valeurs propres du tenseur \hat{g} associé à l'ytterbium en site *2a* ont été mesurées, et son orientation dans le repère diélectrique est connue, même s'il existe toujours une incertitude sur l'orientation des vecteurs propres \vec{g}_X et \vec{g}_Z dans le plan *ZX* (g_Y colinéaire à *Y*, g_X et g_Z à 45° de *X* et *Z*). Pour les ions ytterbium en site *4b*, nous n'avons pas pu évaluer complètement le tenseur \hat{g} associé. Lors de la variation angulaire dans le plan *ZX*, le signal RPE du site *2a* montre une déformation lorsque le champ magnétique pointe dans une direction proche de \vec{g}_X ou \vec{g}_Z , mais des études plus poussées seraient nécessaires afin d'attribuer cette déformation du signal à un désordre structural.

Les expériences laser autour d' $1\mu m$ réalisés sur des échantillons de *YCOB:Yb*(15%at) taillés pour l'accord de phase dans le plan *ZX* à $1089nm$ ont donné les meilleurs rendements différentiels (**65% par rapport à la puissance incidente**) pour une légère focalisation du faisceau de pompe (image 2: 3) et pour un miroir de sortie de rayon de courbure égal à $100mm$. **Pour les expériences d'auto-doublage de fréquence sur les mêmes échantillons, nous avons obtenu un maximum de $330mW$ de puissance verte à $544,5nm$ pour une puissance incidente de pompe de $14,7W$, ce qui constituent les meilleures performances d'auto-doublage de fréquence atteint à ce jour pour *YCOB:Yb*.** Afin de pallier à l'instabilité de l'émission laser verte observée, une des pistes d'amélioration consisterait à **réduire le nombre de modes longitudinaux pouvant osciller**, soit en insérant un élément sélectif dans la cavité laser (**étalon de silice** par exemple), soit en utilisant un miroir d'entrée présentant des pertes importantes sauf sur une plage très restreinte ($\lambda = 1089 \pm 0,1nm$, avec un **miroir de Bragg** par exemple).

Les mesures réalisées sur sphère de *YCOB* nous ont permis d'effectuer pour la première fois le suivi expérimental de la courbe d'accord de phase pour la GSH en type I à $1064nm$ en dehors des plans principaux. Ce faisant, nous avons pu identifier la direction présentant un maximum pour le rendement de conversion : **$(\theta; \varphi) = (68^\circ; 144^\circ)$ proche de la direction $[16\ 27\ 7]^*$ dans le réseau réciproque.** Étant donné que la mesure du rendement absolu sur sphère n'est pas aisée à mettre en pratique, seuls des mesures sur lame orientée devraient permettre de discriminer un jeu de coefficients d_{il} parmi ceux publiés dans la littérature. La suite des travaux s'oriente donc vers une comparaison directe de l'efficacité de conversion pour la GSH en type I à $1064nm$ des échantillons de *YCOB* (taillé dans la direction optimale identifiée sur sphère) et de *LBO* (taillé dans le plan *YX*). Une autre perspective dans le cas de l'auto-doublage de fréquence concerne la caractérisation des sections efficaces d'émission et d'absorption pour les deux états de polarisation associés à la direction d'accord de phase hors des plans principaux.

Annexes

Sommaire des Annexes

1. Calcul des sections efficaces d'absorption, d'émission et de gain.	259
1.1. Généralités.....	259
1.2. Sections efficaces d'absorption.	259
1.3. Section efficaces d'émission.....	259
1.3.1. Méthode de réciprocité (RM).	259
1.3.2. Méthode de Fuchtbauer-Ladenburg (FL).	260
1.3.3. Combinaison des deux méthodes RM et FL.	261
1.4. Section efficace de gain.	262
2. Détermination des angles d'accord de phase pour la Génération de Seconde Harmonique (GSH), et coefficient non linéaire effectif associé.....	263
2.1. Type d'accord de phase.	263
2.2. Détermination des angles d'accord de phase.....	263
2.2.1. Milieu uniaxe.....	263
2.2.2. Milieu biaxe.....	264
2.3. Coefficient non linéaire effectif.	266
2.3.1. Milieu uniaxe.....	266
2.3.2. Milieu biaxe.....	267
3. Dosage élémentaire dans la matrice de <i>BCBF</i>	269
3.1. Résultats d'analyse élémentaire par la technique d'ICP-AES.....	269
3.2. Résultats d'analyse élémentaire par la technique de micro-sonde (Electron Probe MicroAnalyser).....	274
4. Synthèse par refroidissement lent avec nucléation spontanée.....	276
5. Détermination d'indice de réfraction par la méthode du minimum de déviation.....	279
5.1. Définition.	279
5.2. Etude de la déviation.	280
5.3. Application du minimum de déviation à la mesure de l'indice n du prisme.	280
6. Spectroscopie Raman.	282
6.1. Effet Raman.....	282
6.2. Modes de vibration actifs par spectroscopie Raman pour le <i>BCBF</i>	283
6.2.1. Groupe d'espace <i>P62m</i>	283
6.2.2. Groupe d'espace <i>R3</i>	284
7 Croissance d'un cristal de <i>YCOB</i> non dopé pour des caractérisations en optique non linéaire.....	287
8. Mise en forme des échantillons.	294
8.1. Orientation par la méthode Laue.	294
8.2. Application à l'orientation des échantillons de <i>YCOB</i> dans des directions d'accord de phase hors plan principaux.	295
8.3. Polissage.	297

1. Calcul des sections efficaces d'absorption, d'émission et de gain.

1.1. Généralités.

L'évaluation des potentialités laser d'un matériau nécessite de connaître les sections efficaces d'absorption et d'émission dans les gammes de longueur d'onde associées d'une part au pompage optique, et d'autre part à l'émission laser. Dans le cas des ions Yb^{3+} , il s'agit de la zone $900 - 980nm$ pour l'absorption et $1000 - 1100nm$ pour l'émission (transition entre les niveaux $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$).

Dans le cas d'un matériau cubique, isotrope, les sections efficaces ne dépendent pas de la polarisation de la lumière. Par contre, dans un matériau anisotrope, il faut déterminer ces sections pour chaque état de polarisation. Pour un matériau uniaxe, on aura deux polarisations principales $\sigma(\vec{E} \perp \vec{c})$ et $\pi(\vec{E} // \vec{c})$, tandis que pour un matériau biaxe, on aura trois polarisations principales¹. À l'exception des cristaux orthorhombiques, les repères d'absorption, de fluorescence et diélectriques ne coïncident pas totalement².

1.2. Sections efficaces d'absorption.

La section efficace d'absorption σ_{abs} peut se déduire directement du spectre d'absorption par la relation :

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{k(\lambda)}{N} = \frac{\ln(10)}{N.l} \cdot DO(\lambda) \quad \text{Eq. 1.1}$$

où N est la concentration en ions en cm^{-3} dans le matériau, k le coefficient d'absorption du matériau en cm^{-1} , l la longueur de l'échantillon (en cm) et DO la densité optique (aussi appelé absorbance).

1.3. Section efficaces d'émission.

La détermination de la section efficace d'émission σ_{em} est moins directe. Deux méthodes peuvent être utilisées : la méthode de réciprocité (RM) et la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg (FL).

1.3.1. Méthode de réciprocité (RM).

En connaissant les niveaux d'énergie de l'ion luminescent dans une matrice donnée, le spectre de section efficace d'émission stimulée peut être construit à partir du spectre de section efficace d'absorption d'après la relation :

$$\sigma_{em}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \cdot \frac{Z_f}{Z_e} \cdot \exp\left[\frac{E_{ZL} - \frac{1}{\lambda}}{k_B T}\right] \quad \text{Eq. 1.2}$$

¹ Dans le cas de cristaux taillés pour l'accord de phase, on pourra considérer uniquement deux états de polarisations : un premier état où le champ électromagnétique est parallèle à la direction de propagation, et un autre où le champ électromagnétique est perpendiculaire à cette direction.

² La non correspondance des repères diélectriques, d'absorption et de fluorescence dans les cristaux de symétrie monoclinique a été mise en évidence dans la thèse de Joly (voir référence [47] du Chapitre 3), et dans la publication "Singular topology of optical absorption in biaxial crystal" dans la revue *Optics Express* (vol. 17, pp 19868-19873, 2009) du même auteur.

où k_B est la constante de Boltzmann ($0,695 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température (en K) et E_{ZL} caractérise l'énergie qui sépare le premier sous-niveau Stark de l'état fondamental du premier sous-niveau Stark de l'état excité (en cm^{-1}). Z_f (respectivement Z_e) désigne la fonction de partition de l'état fondamental (respectivement de l'état excité). Ces deux fonctions de partitions sont données par les relations :

$$Z_f = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. 1.3}$$

$$Z_e = \sum_j g_j \exp\left(-\frac{E_j - E_{ZL}}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. 1.4}$$

avec g_i et g_j les dégénérescences respectives de chaque sous-niveau Stark i et j . Dans le cas de l'ion Yb^{3+} , on a $g_i = g_j = 2$. E_i et E_j correspondent à l'énergie des sous-niveaux i et j en cm^{-1} . Les fonctions de partition sont calculées en ne tenant compte que des niveaux électroniques (les niveaux vibroniques sont donc négligés).

Cette méthode est fiable aux courtes longueurs d'onde, c'est-à-dire jusqu'à quelques dizaines de nanomètres au-dessus de la transition « zéro-line ». Aux plus grandes longueurs d'onde, l'absorption devient faible, puisque les transitions alors mises en jeu sont issues des niveaux Stark supérieurs à l'état fondamental (qui sont donc peu peuplés thermiquement). Le rapport signal sur bruit devient faible, et les valeurs de section efficace d'émission stimulée calculées par réciprocity deviennent incertaines.

1.3.2. Méthode de Fichtbauer-Ladenburg (FL).

Cette méthode permet de calculer la section efficace d'émission stimulée à partir du seul spectre de fluorescence. La relation liant les deux grandeurs s'écrit alors :

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\beta \lambda^5}{8\pi c n^2 \tau_{rad}} \cdot \frac{I(\lambda)}{\int \lambda \cdot \overline{I(\lambda)} \cdot d\lambda} \quad \text{Eq. 1.5}$$

où β est le rapport de branchement, τ_{rad} est le temps de vie radiatif, n est l'indice de réfraction pour la polarisation concernée, et I est l'intensité de fluorescence. $\overline{I(\lambda)}$ représente l'intensité de fluorescence moyennée sur toutes les polarisations, à savoir :

$$\overline{I(\lambda)} = \frac{I_X(\lambda) + I_Y(\lambda) + I_Z(\lambda)}{3} \quad \text{Eq. 1.6}$$

Cette méthode nécessite donc au préalable de déterminer τ_{rad} à partir de l'analyse du spectre d'absorption, selon la méthode de Judd-Offelt. Dans le cas d'une transition de rapport de branchement égal à 1 (ce qui est le cas pour la transition entre les niveaux $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ des ions Yb^{3+}), ce temps de vie peut être estimé à partir de la détermination de la force d'oscillateur $f_{\beta=1}$ associée à cette transition et moyennée sur toutes les polarisations. Cette force d'oscillateur est calculée grâce au spectre d'absorption selon la relation :

$$f_{\beta=1} = \frac{m \cdot c^2 \cdot \ln(10)}{\pi \cdot e^2 \cdot N \cdot l \cdot \overline{\lambda}} \cdot \int \overline{DO(\lambda)} \cdot d\lambda \quad \text{Eq. 1.7}$$

où m est la masse de l'électron ($9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$), e sa charge ($-1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$), c la célérité de la lumière dans le vide ($2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), $\overline{DO(\lambda)}$ représente l'absorbance de l'échantillon moyennée sur l'ensemble

des polarisations, l l'épaisseur du cristal (en cm), N la concentration volumique d'ions actifs (en cm^{-3}). $\bar{\lambda}$ est la longueur d'onde moyenne de la transition (en nm), définie par :

$$\int_{\lambda_{min}}^{\bar{\lambda}} \overline{DO(\lambda)} = \int_{\bar{\lambda}}^{\lambda_{max}} \overline{DO(\lambda)} \quad \text{Eq. 1.8}$$

Pour une transition dipolaire entre le niveau J et le niveau J' de rapport de branchement égal à 1, le temps de vie radiatif peut alors être calculé à l'aide de la relation suivante :

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{g_J}{g_{J'}} \cdot \frac{8\pi \cdot e^2 \cdot n^2}{m \cdot c \cdot \bar{\lambda}} \cdot f_{\beta=1} = \frac{g_J}{g_{J'}} \cdot \frac{8\pi \cdot c \cdot n^2}{\bar{\lambda}^4} \int \overline{DO(\lambda)} \cdot d\lambda \quad \text{Eq. 1.9}$$

où g_J et $g_{J'}$ sont les dégénérescences respectives des niveaux J et J' . Pour l'ion Yb^{3+} , $g_J(^2F_{5/2}) = 6$ et $g_{J'}(^2F_{7/2}) = 8$.

En combinant les équations précédentes, la méthode FL conduit à l'expression suivante de la section efficace d'émission pour une transition de rapport de branchement égal à 1 :

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{g_{J'}}{g_J} \cdot \frac{\lambda^5}{\bar{\lambda}^4} \cdot \int \overline{\sigma_{abs}(\lambda)} \cdot d\lambda \cdot \frac{I(\lambda)}{\int \lambda \cdot \overline{I(\lambda)} \cdot d\lambda} \quad \text{Eq. 1.10}$$

où $\overline{\sigma_{abs}(\lambda)}$ représente la section efficace d'absorption de l'échantillon moyennée sur l'ensemble des polarisations.

Il est à noter que la méthode FL n'est valable que dans le cas où il n'y a pas de réabsorption. Cependant, pour les transitions qui se font vers l'état fondamental ($^2F_{5/2}$ vers $^2F_{7/2}$ pour les ions Yb^{3+}), une partie de la fluorescence est réabsorbée, et l'intensité collectée est donc inférieure à l'intensité réellement émise par l'échantillon. Par conséquent, l'intégrale située au dénominateur de l'équation permettant de calculer σ_{em} est sous-estimée, ce qui conduit à une surestimation générale de la section efficace d'émission stimulée.

1.3.3. Combinaison des deux méthodes RM et FL.

Les limitations des deux méthodes (RM et FL) qui viennent d'être présentées les rendent complémentaires. Afin de caractériser les performances laser, il est surtout utile de connaître les sections efficaces d'émission stimulée aux grandes longueurs d'onde : dans ce domaine, la méthode FL est préférable à la méthode de réciprocité. Toutefois, il existe un domaine de longueurs d'onde pour lequel les deux méthodes doivent conduire au même résultat : cela permet également de vérifier la validité de la méthode de Füchtbauer-Ladenburg (FL). Dans le cas de fortes réabsorptions, pour assurer cette cohérence, il peut être nécessaire d'introduire sur l'intégrale du spectre de fluorescence un coefficient correctif $A \leq 1$ qui est défini par :

$$\int_{\text{expérimentale}} \lambda \cdot \overline{I(\lambda)} \cdot d\lambda = A \cdot \int_{\text{théorique}} \lambda \cdot \overline{I(\lambda)} \cdot d\lambda \quad \text{Eq. 1.11}$$

Cela revient à définir un temps de vie « effectif » pour le calcul de la section efficace d'émission : $\tau_{eff} = \frac{\tau_{rad}}{A}$, avec $\tau_{rad} \leq \tau_{eff} \leq \tau_{exp}$ et τ_{exp} le temps de vie expérimental mesuré sur le monocristal.

1.4. Section efficace de gain.

Connaissant les sections efficaces d'absorption et d'émission sur une même gamme de longueurs d'onde (celle de la transition laser), il est possible de calculer pour chaque polarisation la section efficace de gain σ_{gain} définie par :

$$\sigma_{\text{gain}}(\lambda) = \beta \cdot \sigma_{\text{em}}(\lambda) - [1 - \beta] \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \quad \text{Eq. 1.12}$$

où β représente le taux d'inversion de population.

Un effet laser peut être attendu à la longueur d'onde λ si $\sigma_{\text{gain}}(\lambda) > 0$. Le calcul des sections efficaces de gain permet d'estimer les longueurs d'onde laser potentielles, ainsi que de déterminer le taux minimal d'inversion de population β_{min} pour lequel un effet laser peut être établi à une longueur d'onde λ donnée.

2. Détermination des angles d'accord de phase pour la Génération de Seconde Harmonique (GSH), et coefficient non linéaire effectif associé.

2.1. Type d'accord de phase.

En fonction de l'état de polarisation des trois ondes en interaction, on peut définir plusieurs types de Génération de Seconde Harmonique (GSH). Par la suite, on adoptera la convention $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$.

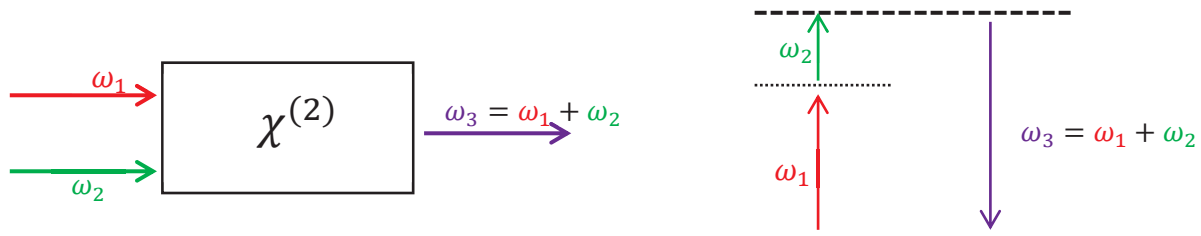


Figure 2.1 : Représentations schématiques du phénomène de somme de fréquence au sein du milieu non linéaire (gauche), et d'un point de vue énergétique (droite).

La GSH de type I correspond au cas où les deux ondes incidentes à la fréquence ω sont polarisées de la même façon et l'onde générée à la fréquence double 2ω est polarisée dans la direction perpendiculaire.

La GSH de type II est caractérisée par une direction de polarisation orthogonale entre les deux ondes incidentes, alors que l'onde générée sera polarisée dans une direction perpendiculaire à l'une des ondes incidentes.

2.2. Détermination des angles d'accord de phase.

2.2.1. Milieu uniaxe.

Dans le cas des matériaux uniaxes, les différents types d'accord de phase pour la GSH sont donnés dans le tableau ci-dessous.

	Type I	Type II	
Uniaxe positif	eeo	oeo	ooo
Uniaxe négatif	ooe	oeo	oeo

Tableau 2.1 : Les différents types d'interaction pour des cristaux uniaxes négatifs et positifs (o polarisation ordinaire ; e : polarisation extraordinaire).

Pour des cristaux uniaxes, la condition d'accord de phase ne dépend que de l'angle θ repérant la direction de propagation par rapport à l'axe optique. En revanche, l'efficacité non linéaire dépend des angles θ et φ .

L'indice ordinaire est constant en fonction de la direction de propagation, alors que l'indice extraordinaire vérifie la relation :

$$n_e(\theta) = \frac{n_o \cdot n_e}{\sqrt{[n_o \cdot \sin(\theta)]^2 + [n_e \cdot \cos(\theta)]^2}} \quad \text{Eq. 2.13}$$

Annexe 2: Détermination des angles d'accord de phase pour la Génération de Seconde Harmonique (GSH), et coefficient non linéaire effectif associé

En injectant cette expression dans la condition d'accord de phase, on peut en déduire l'angle d'accord de phase θ_{AP} . Les formules permettant de calculer cet angle pour chaque type de GSH sont alors regroupées dans le tableau Tableau 2.2.

Uniaxe positif	Uniaxe négatif
$\tan^2(\theta_{AP}) (e eo) \cong (1 - U)/(U - S)$	$\tan^2(\theta_{AP}) (ooe) = (1 - U)/(W - 1)$
$\tan^2(\theta_{AP}) (oeo) = (1 - V)/(V - Y)$	$\tan^2(\theta_{AP}) (eoe) \cong (1 - U)/(W - R)$
$\tan^2(\theta_{AP}) (eoo) = (1 - T)/(T - Z)$	$\tan^2(\theta_{AP}) (oeo) \cong (1 - U)/(W - Q)$
<p>Définition :</p> $Q = \left[\frac{A+B}{A+E} \right]^2 ; R = \left[\frac{A+B}{D+B} \right]^2 ; S = \left[\frac{A+B}{D+E} \right]^2 ; T = \left[\frac{A}{C-B} \right]^2 ; U = \left[\frac{A+B}{C} \right]^2 ; V = \left[\frac{B}{C-A} \right]^2 ;$ $W = \left[\frac{A+B}{F} \right]^2 ; Y = \left[\frac{B}{E} \right]^2 ; Z = \left[\frac{A}{D} \right]^2$ $A = n_{o,1}/\lambda_1 ; B = n_{o,2}/\lambda_2 ; C = n_{o,3}/\lambda_3 ; D = n_{e,1}/\lambda_1 ; E = n_{e,2}/\lambda_2 ; F = n_{e,3}/\lambda_3$	

Tableau 2.2 : Formules permettant de calculer l'angle d'accord de phase dans le cas de cristaux uniaxes pour la GSH (les indices 1, 2, 3 repèrent les trois ondes interagissantes). Voir référence [29] du Chapitre 1.

2.2.2. Milieu biaxe.

L'angle d'accord de phase dans un matériau biaxe dépend des deux angles θ et φ qui caractérisent la direction de propagation. Si l'on se cantonne aux plans principaux du repère diélectrique (plans XY , XZ , et YZ), on peut traiter les milieux biaxes de façon analogue aux milieux uniaxes¹, en utilisant les notations d'ondes ordinaire et extraordinaire. Les formules permettant de calculer les angles d'accord de phase pour les plans principaux sont données dans le Tableau 2.3.

En dehors de ces plans principaux, le formalisme est quelque peu différent : on utilisera les termes *slow* (s) et *fast* (f) pour décrire les deux états de polarisations possibles, avec par convention $v_s < v_f$, et donc $n_s > n_f$. Il n'existe cependant pas de formule analytique pour déterminer l'angle d'accord de phase. L'indice de réfraction dans une direction de propagation (θ, φ) quelconque est déterminé par la résolution de l'équation de Fresnel :

$$\frac{s_X^2}{n^{-2} - n_X^{-2}} + \frac{s_Y^2}{n^{-2} - n_Y^{-2}} + \frac{s_Z^2}{n^{-2} - n_Z^{-2}} = 0 \text{ avec } \begin{cases} s_X = \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ s_Y = \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ s_Z = \cos(\theta) \end{cases} \quad \text{Eq. 2.14}$$

¹ Dans un cristal biaxe, on a par définition $n_X < n_Y < n_Z$. Ainsi, le cristal biaxe se comportera comme un cristal uniaxe négatif dans le plan XY , et comme un cristal uniaxe positif dans le plan YZ . Enfin, dans le plan ZX , le cristal se comportera comme un cristal uniaxe négatif lorsque $0 < \theta < V_Z$ et comme un cristal uniaxe positif lorsque $V_Z < \theta < 180 - V_Z$.

Plan principal	Type d'interaction	Équation	Définition
XY ($\theta = 90^\circ$)	Type I	$\tan^2(\varphi) = (1 - U)/(W - 1)$	$U = \left[\frac{A+B}{C}\right]^2 ; W = \left[\frac{A+B}{F}\right]^2 ; A = n_{Z,1}/\lambda_1 ; B = n_{Z,2}/\lambda_2 ; C = n_{Y,3}/\lambda_3 ; F = n_{X,3}/\lambda_3$
	Type II	$\tan^2(\varphi) \cong (1 - U)/(W - R)$	$U = \left[\frac{A+B}{C}\right]^2 ; W = \left[\frac{A+B}{F}\right]^2 ; R = \left[\frac{A+B}{D+B}\right]^2 ; A = n_{Y,1}/\lambda_1 ; B = n_{Z,2}/\lambda_2 ; C = n_{Y,3}/\lambda_3 ; D = n_{X,1}/\lambda_1 ; F = n_{X,3}/\lambda_3$
	Type II	$\tan^2(\varphi) \cong (1 - U)/(W - Q)$	$U = \left[\frac{A+B}{C}\right]^2 ; W = \left[\frac{A+B}{F}\right]^2 ; Q = \left[\frac{A+B}{A+E}\right]^2 ; A = n_{Z,1}/\lambda_1 ; B = n_{Y,2}/\lambda_2 ; C = n_{Y,3}/\lambda_3 ; E = n_{X,2}/\lambda_2 ; F = n_{X,3}/\lambda_3$
	Type I	$\tan^2(\theta) \cong (1 - U)/(U - S)$	$U = \left[\frac{A+B}{C}\right]^2 ; S = \left[\frac{A+B}{D+E}\right]^2 ; A = n_{Y,1}/\lambda_1 ; B = n_{Y,2}/\lambda_2 ; C = n_{X,3}/\lambda_3 ; D = n_{Z,1}/\lambda_1 ; E = n_{Z,2}/\lambda_2$
YZ ($\varphi = \pm 90^\circ$)	Type II	$\tan^2(\theta) = (1 - V)/(V - Y)$	$V = \left[\frac{B}{C-A}\right]^2 ; Y = \left[\frac{B^2}{E}\right] ; A = n_{X,1}/\lambda_1 ; B = n_{Y,2}/\lambda_2 ; C = n_{X,3}/\lambda_3 ; E = n_{Z,2}/\lambda_2$
	Type II	$\tan^2(\theta) = (1 - T)/(T - Z)$	$V = \left[\frac{A}{C-B}\right]^2 ; Y = \left[\frac{A^2}{D}\right] ; A = n_{Y,1}/\lambda_1 ; B = n_{X,2}/\lambda_2 ; C = n_{X,3}/\lambda_3 ; E = n_{Z,1}/\lambda_1$
	Type I	$\tan^2(\theta) = (1 - U)/(W - 1)$	$U = \left[\frac{A+B}{C}\right]^2 ; W = \left[\frac{A+B}{F}\right]^2 ; A = n_{Y,1}/\lambda_1 ; B = n_{Y,2}/\lambda_2 ; C = n_{X,3}/\lambda_3 ; F = n_{Z,3}/\lambda_3$
	Type II	$\tan^2(\theta) \cong (1 - U)/(W - R)$	$U = \left[\frac{A+B}{C}\right]^2 ; W = \left[\frac{A+B}{F}\right]^2 ; R = \left[\frac{A+B}{D+B}\right]^2 ; A = n_{X,1}/\lambda_1 ; B = n_{Y,2}/\lambda_2 ; C = n_{X,3}/\lambda_3 ; D = n_{Z,1}/\lambda_1 ; F = n_{Z,3}/\lambda_3$
XZ ($\varphi = 0^\circ$ ou 180°) $0 < \theta < V_Z$ $V_Z < \theta < 180 - V_Z$	Type II	$\tan^2(\theta) \cong (1 - U)/(W - Q)$	$U = \left[\frac{A+B}{C}\right]^2 ; W = \left[\frac{A+B}{F}\right]^2 ; Q = \left[\frac{A+B}{D+E}\right]^2 ; A = n_{Y,1}/\lambda_1 ; B = n_{X,2}/\lambda_2 ; C = n_{X,3}/\lambda_3 ; E = n_{Z,2}/\lambda_2 ; F = n_{Z,3}/\lambda_3$
	Type I	$\tan^2(\theta) \cong (1 - U)/(U - S)$	$U = \left[\frac{A+B}{C}\right]^2 ; S = \left[\frac{A+B}{D+E}\right]^2 ; A = n_{X,1}/\lambda_1 ; B = n_{X,2}/\lambda_2 ; C = n_{Y,3}/\lambda_3 ; D = n_{Z,1}/\lambda_1 ; E = n_{Z,2}/\lambda_2$
	Type II	$\tan^2(\theta) = (1 - V)/(V - Y)$	$V = \left[\frac{B}{C-A}\right]^2 ; Y = \left[\frac{B^2}{E}\right] ; A = n_{Y,1}/\lambda_1 ; B = n_{X,2}/\lambda_2 ; C = n_{Y,3}/\lambda_3 ; E = n_{Z,2}/\lambda_2$
	Type II	$\tan^2(\theta) = (1 - T)/(T - Z)$	$V = \left[\frac{A}{C-B}\right]^2 ; Y = \left[\frac{A^2}{D}\right] ; A = n_{X,1}/\lambda_1 ; B = n_{Y,2}/\lambda_2 ; C = n_{Y,3}/\lambda_3 ; E = n_{Z,1}/\lambda_1$

Tableau 2.3 : Formules permettant de calculer l'angle d'accord de phase dans le cas d'un cristal biaxe pour la GSH (les indices 1, 2, 3 repèrent les trois ondes interagissantes). Voir référence [29] du Chapitre 1.

Cette équation admet deux solutions qui sont : $n_j^s = \left[\frac{p_j}{2} - \sqrt{\frac{p_j^2}{4} - Q_j} \right]^{-1/2}$ et

$$n_j^f = \left[\frac{p_j}{2} + \sqrt{\frac{p_j^2}{4} - Q_j} \right]^{-1/2} \text{ avec :}$$

$j = 1, 2, 3$ en tenant compte du formalisme $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$

$$P_j = \frac{s_X^2}{n_{Y,j}^2} + \frac{s_X^2}{n_{Z,j}^2} + \frac{s_Y^2}{n_{X,j}^2} + \frac{s_Y^2}{n_{Z,j}^2} + \frac{s_Z^2}{n_{X,j}^2} + \frac{s_Z^2}{n_{Y,j}^2}$$

$$Q_j = \frac{s_X^2}{n_{Y,j}^2 n_{Z,j}^2} + \frac{s_Y^2}{n_{X,j}^2 n_{Z,j}^2} + \frac{s_Z^2}{n_{X,j}^2 n_{Y,j}^2}$$

Finalement, le couple (θ, φ) est obtenu en résolvant l'équation :

$$n_3^f = n_1^{s,f} \frac{\omega_1}{\omega_3} + n_2^{s,f} \frac{\omega_2}{\omega_3} = \frac{1}{2} [n_1^{s,f} + n_2^{s,f}] \text{ Eq. 2.15}$$

où les exposants s et f dépendent du type d'interaction.

2.3. Coefficient non linéaire effectif.

2.3.1. Milieu uniaxe.

Le coefficient non linéaire effectif d'un matériau dépend du type d'interaction (c'est-à-dire de l'état de polarisation des trois ondes) et du tenseur de susceptibilité du deuxième ordre d_{ijk} , selon l'équation :

$$d_{eff} = \sum_i p_i \sum_j \sum_k d_{ijk} p_j p_k \quad \text{Eq. 2.16}$$

L'état de polarisation p_i peut se décomposer selon les axes du repère diélectrique en fonction du caractère ordinaire ou extraordinaire comme indiqué dans le Tableau 2.4.

Composante	Onde ordinaire	Onde extraordinaire
Selon X	$p_{o,X} = -\sin(\varphi)$	$p_{e,X} = \cos(\theta) \cos(\varphi)$
Selon Y	$p_{o,Y} = \cos(\varphi)$	$p_{e,Y} = \cos(\theta) \sin(\varphi)$
Selon Z	$p_{o,Z} = 0$	$p_{e,Z} = -\sin(\theta)$

Tableau 2.4 : Décompositions du vecteur polarisation dans le repère diélectrique d'un cristal uniaxe. Voir référence [29] du Chapitre 1.

On peut alors calculer le coefficient non linéaire effectif pour chacune des classes cristallines non centrosymétriques des systèmes hexagonaux, quadratiques et trigonaux. Nous ne reportons ici que les résultats pour les classes 32, 3 et $\bar{6}2m$ qui correspondent aux classes cristallines des matrices étudiées dans ce mémoire. Les différentes formules sont indiquées dans le Tableau 2.5. Ces expressions ne tiennent pas compte de l'angle de double-réfraction.

Classe cristalline	d_{eff}^{eeo} et $d_{eff}^{(eoe,oeo)}$ Uniaxe positif	d_{eff}^{ooo} et $d_{eff}^{(oeo,ooo)}$ Uniaxe négatif
$\bar{6}2m$	$d_{22}\cos^2(\theta)\cos(3\varphi)$	$-d_{22}\cos(\theta)\sin(3\varphi)$
32	$d_{11}\cos^2(\theta)\sin(3\varphi)$	$d_{11}\cos(\theta)\cos(3\varphi)$
3	$\cos^2(\theta)[d_{11}\sin(3\varphi) + d_{22}\cos(3\varphi)]$	$d_{15}\sin(\theta) + \cos(\theta)[d_{11}\cos(3\varphi) - d_{22}\sin(3\varphi)]$

Tableau 2.5 : Expressions du coefficient non linéaire effectif pour les différentes classes cristallines des cristaux uniaxes, dans les conditions de l'approximation de Kleinman. Voir référence [29] du Chapitre 1.

2.3.2. Milieu biaxe.

Dans le cas des matériaux biaxes, les expressions sont beaucoup plus compliquées. En utilisant le formalisme d'onde rapide (f) et d'onde lente (s), le vecteur polarisation peut être défini par le Tableau 2.6. Dans le cas où $n_X < n_Y < n_Z$, on a $0 < \delta < \pi/2$.

	Onde rapide	Onde lente
Selon X	$p_{s,X} = \cos(\theta)\cos(\varphi)\cos(\delta) - \sin(\varphi)\sin(\delta)$	$p_{f,X} = -\cos(\theta)\cos(\varphi)\sin(\delta) - \sin(\varphi)\cos(\delta)$
Selon Y	$p_{s,Y} = \cos(\theta)\sin(\varphi)\cos(\delta) + \cos(\varphi)\sin(\delta)$	$p_{f,Y} = -\cos(\theta)\sin(\varphi)\sin(\delta) + \cos(\varphi)\cos(\delta)$
Selon Z	$p_{s,Z} = -\sin(\theta)\cos(\delta)$	$p_{f,Z} = -\sin(\theta)\sin(\delta)$
$\frac{1}{\tan(\delta)} = \frac{[\sin(\theta)/\tan(V_Z)]^2 + \sin^2(\varphi) - \cos^2(\theta)\cos^2(\varphi)}{\cos(\theta)\sin(2\varphi)}$ $V_Z = \arcsin\left(\sqrt{\frac{n_X^{-2} - n_Y^{-2}}{n_X^{-2} - n_Z^{-2}}}\right)$		

Tableau 2.6 : Décompositions du vecteur polarisation dans le repère diélectrique d'un cristal biaxe. Voir référence [29] du Chapitre 1.

Dans le cas particulier des cristaux monocliniques de classe cristalline m , et en négligeant l'angle de double-réfraction, le coefficient non linéaire effectif pour une direction d'accord de phase en dehors des plans principaux a pour expression¹ :

$$\begin{aligned}
 d_{eff}^{ssf} = & -[d_{11}\cos^2(\varphi) + 3d_{12}\sin^2(\varphi)]\cos^3(\theta)\cos(\varphi)\sin(\delta)\cos^2(\delta) \\
 & - [d_{11}\sin^2(\varphi) + d_{12}\{3\cos^2(\varphi) - 2\}]\cos(\theta)\cos(\varphi)\sin^3(\delta) \\
 & + 2[d_{11}\sin^2(\varphi) - d_{12}\{3\sin^2(\varphi) - 1\}]\cos(\theta)\cos(\varphi)\sin(\delta)\cos^2(\delta) \\
 & + 2[d_{11}\cos^2(\varphi) - d_{12}\{3\cos^2(\varphi) - 1\}]\cos^2(\theta)\sin(\varphi)\sin^2(\delta)\cos(\delta) \\
 & - [d_{11}\cos^2(\varphi) - d_{12}\{3\cos^2(\varphi) - 1\}]\cos^2(\theta)\sin(\varphi)\cos^3(\delta) \\
 & - [d_{11}\sin^2(\varphi) + 3d_{12}\cos^2(\varphi)]\sin(\varphi)\sin^2(\delta)\cos(\delta) \\
 & - d_{13}\sin^2(\theta)\cos(\delta)[3\cos(\theta)\cos(\varphi)\sin(\delta)\cos(\delta) + \sin(\varphi)\{3\cos^2(\delta) - 2\}] \\
 & + \frac{1}{2}(d_{15} - d_{24})\sin(2\theta)\sin(2\varphi)[3\cos^2(\delta) - 2]\cos(\delta) \\
 & + [d_{15}\sin^2(\varphi) + d_{24}\cos^2(\varphi)]\sin(\theta)[3\sin^2(\delta) - 2]\sin(\delta) \\
 & + [d_{33}\sin^2(\theta) + 3\{d_{15}\cos^2(\varphi) + d_{24}\sin^2(\varphi)\}\cos^2(\theta)]\sin(\theta)\sin(\delta)\cos^2(\delta)
 \end{aligned}$$

¹ Ces formules ont été développées dans la publication "Effective second-order nonlinearity in acentric optical crystals with low symmetry" issue de la revue *Applied Optics* (vol.44, pp 6971-6985, 2005) par P. Tzankov et V. Petrov.

$$\begin{aligned}
 d_{eff}^{sff,fsf} = & +[d_{11}\cos^2(\varphi) + 3d_{12}\sin^2(\varphi)]\cos^3(\theta)\cos(\varphi)\sin^2(\delta)\cos(\delta) \\
 & + [d_{11}\sin^2(\varphi) + d_{12}\{3\cos^2(\varphi) - 2\}]\cos(\theta)\cos(\varphi)\cos^3(\delta) \\
 & - 2[d_{11}\sin^2(\varphi) - d_{12}\{3\sin^2(\varphi) - 1\}]\cos(\theta)\cos(\varphi)\sin^2(\delta)\cos(\delta) \\
 & + 2[d_{11}\cos^2(\varphi) - d_{12}\{3\cos^2(\varphi) - 1\}]\cos^2(\theta)\sin(\varphi)\sin(\delta)\cos^2(\delta) \\
 & - [d_{11}\cos^2(\varphi) - d_{12}\{3\cos^2(\varphi) - 1\}]\cos^2(\theta)\sin(\varphi)\sin^3(\delta) \\
 & - [d_{11}\sin^2(\varphi) + 3d_{12}\cos^2(\varphi)]\sin(\varphi)\sin(\delta)\cos^2(\delta) \\
 & + d_{13}\sin^2(\theta)\sin(\delta)[3\cos(\theta)\cos(\varphi)\sin(\delta)\cos(\delta) - \sin(\varphi)\{3\sin^2(\delta) - 2\}] \\
 & + \frac{1}{2}(d_{15} - d_{24})\sin(2\theta)\sin(2\varphi)[3\sin^2(\delta) - 2]\sin(\delta) \\
 & - [d_{15}\sin^2(\varphi) + d_{24}\cos^2(\varphi)]\sin(\theta)[3\cos^2(\delta) - 2]\cos(\delta) \\
 & - [d_{33}\sin^2(\theta) + 3\{d_{15}\cos^2(\varphi) + d_{24}\sin^2(\varphi)\}\cos^2(\theta)]\sin(\theta)\sin^2(\delta)\cos(\delta)
 \end{aligned}$$

Étant donné la symétrie du groupe d'espace Cm , le coefficient non linéaire effectif d_{eff} a une symétrie $2/m$. Ainsi il suffit de définir d_{eff} sur deux octants non équivalents².

Dans les plans principaux, cette expression se simplifie et aboutit aux expressions (en ne tenant pas compte de la double réfraction) reportées dans le Tableau 2.7.

Plan Principal		Type I	Type II
XY ($\theta = 90^\circ; \delta = 0^\circ$)		$-d_{13}\sin(\varphi)$	$-d_{15}\sin^2(\varphi)$ $-d_{32}\cos^2(\varphi)$
YZ ($\varphi = 90^\circ; \delta = 0^\circ$)		$-d_{13}\sin^2(\theta)$ $-d_{12}\cos^2(\theta)$	$-d_{15}\sin(\theta)$
ZX ($\varphi = 0^\circ$)	$0 < \theta < V_Z$ $180 - V_Z < \theta < 180$ $\delta = 90^\circ$	$-d_{12}\cos(\theta) + d_{24}\sin(\theta)$	0
	$V_Z < \theta < 180 - V_Z$ $\delta = 0^\circ$	0	$d_{12}\cos(\theta) - d_{24}\sin(\theta)$
ZX ($\varphi = 180^\circ$)	$0 < \theta < V_Z$ $180 - V_Z < \theta < 180$ $\delta = -90^\circ$	$-d_{12}\cos(\theta) - d_{24}\sin(\theta)$	0
	$V_Z < \theta < 180 - V_Z$ $\delta = 0^\circ$	0	$-d_{12}\cos(\theta) - d_{24}\sin(\theta)$

Tableau 2.7 : Expressions du coefficient non linéaire effectif pour la classe cristalline m des cristaux monocliniques, dans les plans principaux et dans les conditions de l'approximation de Kleinman. Voir référence [48] du Chapitre 3.

² Pour plus de détails, se référer au Chapitre 3 section 3.6.2 page 238.

3. Dosage élémentaire dans la matrice de *BCBF*.

3.1. Résultats d'analyse élémentaire par la technique d'ICP-AES.

Les tableaux 3.8 à 3.12 reportent les résultats des analyses élémentaires faites sur tous les éléments sauf l'oxygène, pour différentes parties de chacun des cinq cristaux de *BCBF* élaborés. Comme indiqué au Chapitre 2 section 2.2.5.4.2 page 122, les compositions ont été recalculées de sorte à assurer l'électroneutralité du composé en supposant que la somme des charges cationiques et anioniques était égale à 7 pour chaque unité formulaire. De plus, la stœchiométrie de l'élément bore a été fixée à 1, car il s'agit du seul élément pour lequel il n'y a pas d'ambiguïté (sa mesure par ICP n'est donc pas prise en compte dans la suite).

Élément dosé		<i>Ba</i>	<i>Ca</i>	<i>Yb</i>	<i>Na</i>	<i>B</i>	<i>O</i>	<i>F</i>
<i>CZ01</i>	Tête	0,945	0,890	0,103	0,007	1	3,07	0,852
	Pied	0,995	0,953	0,022	0,034	1	2,97	1,06
	Bain	0,974	0,994	0,025	0,004	1	3,05	0,899
Stœchiométrie visée		1	0,94	0,03	0,03	1	3	1

Tableau 3.8 : Résultats des mesures d'ICP-AES sur différentes parties du cristal *CZ01*.

Élément dosé		<i>Ba</i>	<i>Ca</i>	<i>Yb</i>	<i>Na</i>	<i>B</i>	<i>O</i>	<i>F</i>
<i>CZ02</i>	Tête	0,957	0,862	0,106	0,009	1	3,12	0,764
	Corps	0,962	0,911	0,076	0,011	1	3,08	0,833
	Pied	0,990	0,935	0,049	0,018	1	3,05	0,899
Stœchiométrie visée		1	0,94	0,03	0,03	1	3	1

Tableau 3.9 : Résultats des mesures d'ICP-AES sur différentes parties du cristal *CZ02*.

Élément dosé		<i>Ba</i>	<i>Ca</i>	<i>Yb</i>	<i>Na</i>	<i>B</i>	<i>O</i>	<i>F</i>
<i>CZ03</i>	Tête	0,945	0,904	0,087	0,007	1	3,17	0,659
	Corps	0,990	0,900	0,068	0,007	1	3,06	0,873
	Pied	0,986	0,942	0,033	0,042	1	3,01	0,971
Stœchiométrie visée		1	0,94	0,03	0,03	1	3	1

Tableau 3.10 : Résultats des mesures d'ICP-AES sur différentes parties du cristal *CZ03*.

Élément dosé		<i>Ba</i>	<i>Sr</i>	<i>Ca</i>	<i>Yb</i>	<i>B</i>	<i>O</i>	<i>F</i>
<i>CZ04</i>	Tête	0,956	0,020	0,999	0,0006	1	3,07	0,862
	Corps	0,962	0,020	0,997	0,00056	1	3,06	0,877
	Pied	0,962	0,020	0,993	0,0005	1	3,07	0,856
Stœchiométrie visée		0,90	0,10	1	0	1	3	1

Tableau 3.11 : Résultats des mesures d'ICP-AES sur différentes parties du cristal *CZ04*.

Élément dosé		<i>Ba</i>	<i>Sr</i>	<i>Ca</i>	<i>Yb</i>	<i>Na</i>	<i>B</i>	<i>O</i>	<i>F</i>
<i>CZ05</i>	Tête	0,944	0,020	0,937	0,045	0,001	1	3,06	0,881
	Corps	0,950	0,021	0,940	0,038	0,001	1	3,06	0,881
	Pied	0,950	0,026	0,968	0,021	0,001	1	3,06	0,877
Stœchiométrie visée		0,90	0,10	0,98	0,01	0,01	1	3	1

Tableau 3.12 : Résultats des mesures d'ICP-AES sur différentes parties du cristal *CZ05*.

La Figure 3.2 reporte l'évolution de différents rapports de cations ou d'anions au cours du tirage pour les cristaux de *BCBF CZ01* à *CZ03*, ainsi que la comparaison avec le cristal de *BCBF:Yb* élaboré par Xu [2]. Le calcul a été effectué directement à partir des pourcentages massiques mesurés. La Figure 3.3 est consacré à la comparaison des cristaux de *BCBF CZ04* et *CZ05*. Les tableaux 3.6 à 3.11 ci-après reprennent les données des Figures 3.1 et 3.2.

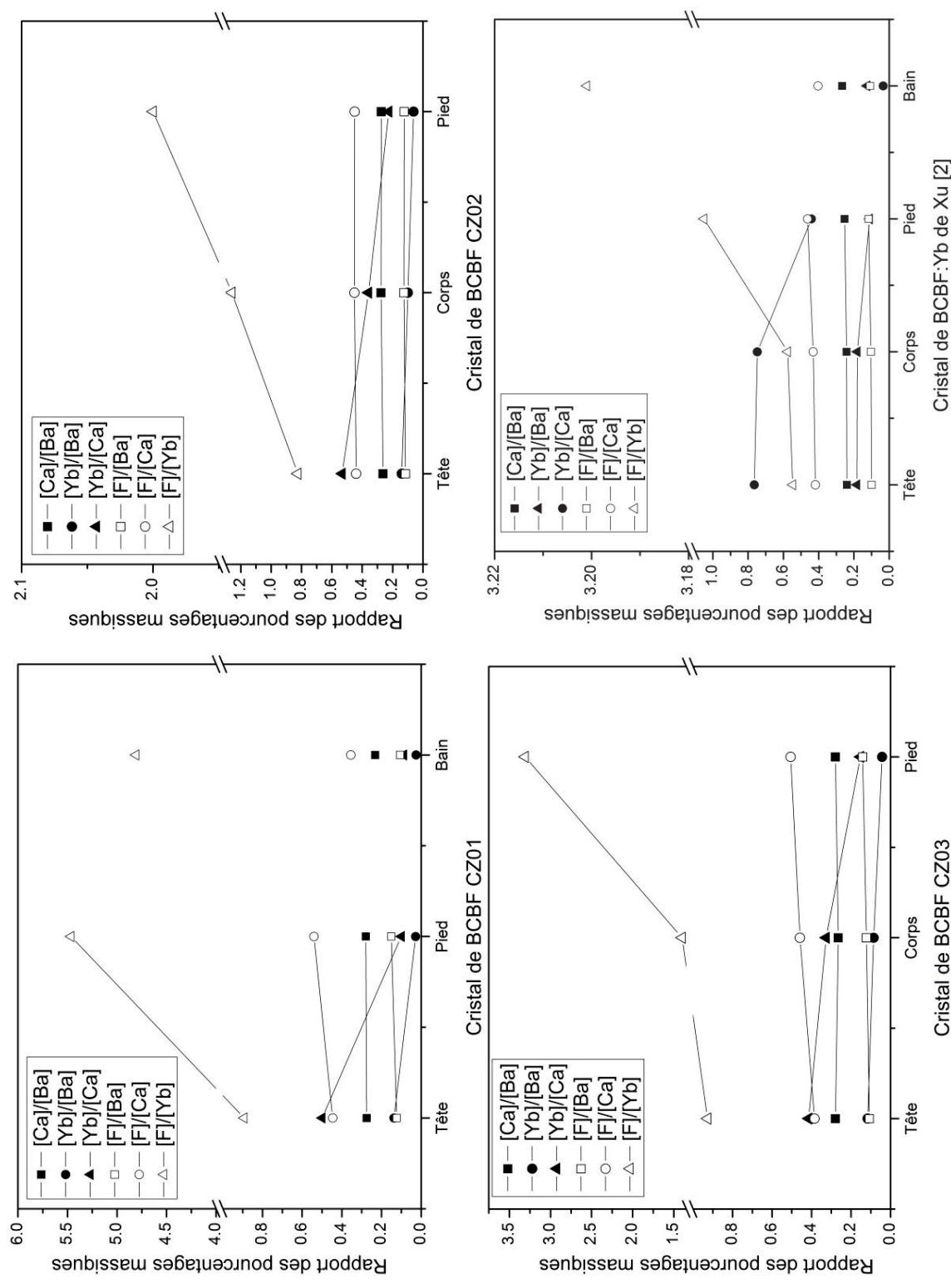


Figure 3.2 : Rapport de pourcentages massiques de différents cations et anions obtenus par ICP-AES pour différentes parties des cristaux de *BCBF* CZ01 à CZ03, et comparaison avec un cristal de *BCBF*:Yb de Xu [2].

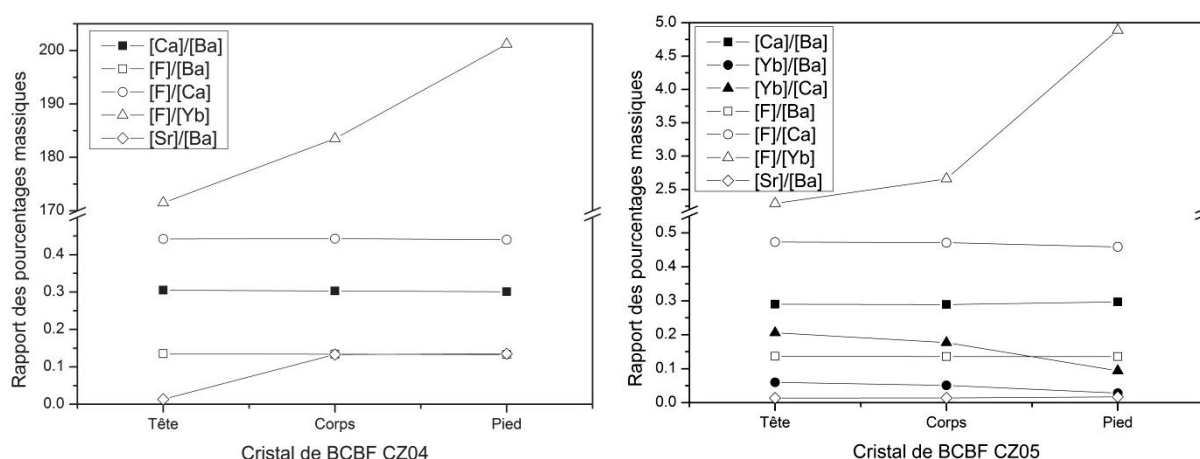


Figure 3.3 : Rapport de pourcentages massiques de différents cations et anions obtenus par ICP-AES pour différentes parties des cristaux de **BCBF CZ04** et **CZ05**.

CZ01	$[Ca]/[Ba]$	$[Yb]/[Ba]$	$[Yb]/[Ca]$	$[F]/[Ba]$	$[F]/[Ca]$	$[F]/[Yb]$
Tête	0,275	0,137	0,5	0,123	0,446	0,893
Pied	0,279	0,028	0,1	0,151	0,541	5,47
Bain	0,298	0,032	0,109	0,132	0,443	4,06

Tableau 3.13 : Rapport de pourcentages massiques obtenus par ICP-AES pour différentes parties du cristal **CZ01**.

CZ02	$[Ca]/[Ba]$	$[Yb]/[Ba]$	$[Yb]/[Ca]$	$[F]/[Ba]$	$[F]/[Ca]$	$[F]/[Yb]$
Tête	0,263	0,140	0,533	0,115	0,440	0,825
Corps	0,276	0,099	0,359	0,125	0,452	1,26
Pied	0,275	0,062	0,225	0,124	0,450	2

Tableau 3.14 : Rapport de pourcentages massiques obtenus par ICP-AES pour différentes parties du cristal **CZ02**.

CZ03	$[Ca]/[Ba]$	$[Yb]/[Ba]$	$[Yb]/[Ca]$	$[F]/[Ba]$	$[F]/[Ca]$	$[F]/[Yb]$
Tête	0,279	0,116	0,415	0,107	0,385	0,927
Corps	0,265	0,086	0,326	0,122	0,459	1,4
Pied	0,279	0,043	0,153	0,141	0,506	3,31

Tableau 3.15 : Rapport de pourcentages massiques obtenus par ICP-AES pour différentes parties du cristal **CZ03**.

CZ04	$[Ca]/[Ba]$	$[Yb]/[Ba]$	$[Yb]/[Ca]$	$[F]/[Ba]$	$[F]/[Ca]$	$[F]/[Yb]$	$[Sr]/[Ba]$
Tête	0,305	0,00079	0,0026	0,135	0,442	171,5	0,0135
Corps	0,303	0,00073	0,0024	0,134	0,443	183,2	0,0133
Pied	0,301	0,00066	0,0022	0,133	0,440	201,2	0,0135

Tableau 3.16 : Rapport de pourcentages massiques obtenus par ICP-AES pour différentes parties du cristal **CZ04**.

CZ05	$[Ca]/[Ba]$	$[Yb]/[Ba]$	$[Yb]/[Ca]$	$[F]/[Ba]$	$[F]/[Ca]$	$[F]/[Yb]$	$[Sr]/[Ba]$
Tête	0,290	0,060	0,206	0,137	0,473	2,29	0,0137
Corps	0,289	0,051	0,177	0,136	0,471	2,66	0,0142
Pied	0,297	0,028	0,094	0,136	0,459	4,89	0,0172

Tableau 3.17 : Rapport de pourcentages massiques obtenus par ICP-AES pour différentes parties du cristal **CZ05**.

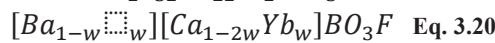
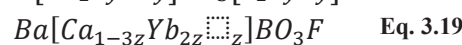
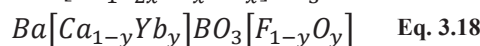
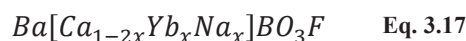
<i>BCBF:Yb</i> Xu [4]	[Ca]/[Ba]	[Yb]/[Ba]	[Yb]/[Ca]	[F]/[Ba]	[F]/[Ca]	[F]/[Yb]
Tête	0,240	0,183	0,765	0,100	0,419	0,547
Corps	0,242	0,181	0,748	0,104	0,431	0,576
Pied	0,253	0,111	0,441	0,111	0,463	1,051
Bain	0,267	0,034	0,126	0,109	0,404	3,201

Tableau 3.18 : Rapport de pourcentages massiques obtenus par ICP-AES pour différentes parties d'un cristal de *BCBF:Yb* de Xu dans [2].

Pour les essais de tirage CZ01 à CZ03 (Tableau 3.8 à 3.3), on voit que la stœchiométrie en baryum évolue très peu au cours du tirage. En revanche la stœchiométrie de l'ytterbium diminue fortement et celle du calcium évolue en sens inverse. Cela nous permet d'affirmer que l'ytterbium substitue essentiellement le site du calcium. Dans la mesure où les cristaux s'appauvrissent en ions Yb^{3+} au cours de la croissance¹, on peut prédire un coefficient de partage effectif supérieur à l'unité : il est trouvé proche de 4 pour l'essai CZ01. Pour les essais CZ02 et CZ03, le rapport $[Yb]/[Ca]$ diminue moins brusquement (facteur 2,5 environ entre le début et la fin du cristal contre près de 5 pour l'essai CZ01 ; Figure 3.2), ce qui traduit une diminution du coefficient de ségrégation. Cette dernière pourrait être à mettre en relation avec la diminution de la vitesse de rotation (entraînant ainsi une diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion ; Chapitre 2 Eq. 2.16 page 121) entre le tirage CZ01 (20rpm) et les suivants (5rpm).

En revanche, le comportement des ions Na^+ est surprenant, car ces derniers n'évoluent pas de la même façon que les ions ytterbium et semblent très peu s'insérer dans la matrice : ils ne semblent donc pas agir comme compensateur de charge totale pour les ions ytterbium. Néanmoins, la qualité des cristaux obtenus est meilleure que celle des cristaux de *BCBF:Yb* obtenus par Xu [2] (Chapitre 2 Figure 2.9 page 100) qui s'est fait sans la présence d'ions Na^+ dans le bain. On peut éventuellement imaginer que ces ions ont un effet sur le liquide permettant une cristallogénèse plus aisée du *BCBF*.

Dans la matrice de *BCBF*, plusieurs mécanismes d'insertion pour compenser les charges positives excédentaires dues à l'insertion d'ions Yb^{3+} peuvent être proposés. Ces mécanismes sont donnés ci-après :



Dans le cas où la concentration en ytterbium diminue au cours du tirage, on peut prédire que :

- les rapports $[Ca]/[Ba]$ et $[F]/[Yb]$ augmentent (valable pour les quatre mécanismes de compensation de charge).
- les rapports $[Yb]/[Ba]$ et $[Yb]/[Ca]$ diminuent (valable pour les quatre mécanismes de compensation de charge).
- le rapport $[F]/[Ca]$ est constant dans le cas d'une substitution anionique (Eq. 3.18) et qu'il diminue pour les trois autres modèles.

¹ Néanmoins, dans la mesure où la fraction cristallisée est de 20%, la teneur en ytterbium ne devrait pas varier énormément le long du cristal, ce qui ne semble pas être le cas. Nous n'avons pas encore pu trouver d'explications pour expliquer ce comportement.

- le rapport $[F]/[Ba]$ est constant dans le cas d'une compensation de charge dans le site du calcium (co-dopant alcalin pour l'Eq. 3.17 et lacunes de calcium pour l'Eq. 3.19). Le même rapport doit augmenter dans le cas d'une compensation de charge anionique (Eq. 3.18), et diminuer dans le cas d'une compensation de charge par lacunes dans le site du baryum (Eq. 3.20).

Ainsi, seuls les rapports faisant intervenir l'élément fluor peuvent nous permettre de conclure quant au(x) mécanisme(s) de compensation de charge. À partir de la Figure 3.2, on remarque que :

- pour les essais CZ01 et CZ02 (croissance sous atmosphère neutre), les rapports $[F]/[Ba]$ et $[F]/[Ca]$ sont constants. On peut donc éliminer vraisemblablement le mécanisme de compensation de charges par lacunes de baryum (Eq. 3.20). Au vu du très faible taux d'ions sodium mesuré, on peut éventuellement éliminer le mécanisme de compensation de charge par co-dopage dans le site du calcium (Eq. 3.17), ou tout du moins imaginer que ce dernier est très minoritaire. Enfin, les deux modèles retenus sont la compensation de charge par substitution anionique (Eq. 3.18) et par création de lacunes de calcium (Eq. 3.19), ce qui nous conduit à la stœchiométrie $Ba[Ca_{1-y-3z}Yb_{y+2z} \square_{2z}]BO_3[F_{1-y}O_y]$.
- pour l'essai de tirage CZ03 (croissance sous atmosphère d'air), le rapport $[F]/[Ba]$ augmente, ce qui nous permet d'identifier principalement un modèle de compensation de charge par substitution anionique. Cependant, on note aussi une augmentation du rapport $[F]/[Ca]$ qui n'est prédite pour aucun des modèles envisagés. Cela nous laisse à penser que l'élément fluor est en fait mal dosé et il est donc impossible de conclure dans ce cas.
- pour le cristal dopé obtenu par Xu [2], on aboutit à la même conclusion que pour les essais CZ01 et CZ02. Cependant, dans la mesure où une partie de la croissance s'est déroulée sous air, on peut éventuellement supposer que la compensation de charge par substitution anionique (Eq. 3.18) soit prépondérante.

Pour l'essai CZ04 (Tableau 3.11), le dopant Yb^{3+} ne provient que de la diffusion du germe, et il n'y a pas d'apport du bain, ce qui permet d'avoir une meilleure homogénéité dans le cristal (la stœchiométrie en ytterbium varie d'un rapport 1,2 entre le début et la fin du cristal).

L'insertion d'ions Sr^{2+} dans la matrice semble se faire relativement peu (coefficient de partage effectif d'environ 0,2) et la concentration de cet ion semble être homogène le long du cristal (ce qui est cohérent étant donné que seul 20% massique du bain a été converti en cristal).

La Figure 3.3 gauche et le Tableau 3.16 indiquent que tous les rapports de pourcentages massiques sont constants au cours du tirage (à la précision de la mesure), et il n'est pas possible d'identifier un mécanisme de compensation de charge en particulier. Étant donné le très faible taux de dopage en ions ytterbium dans le cristal, on peut supposer que la compensation de charge crée très peu de lacunes ou que la stœchiométrie du fluor est proche de l'unité, ce qui permettrait d'expliquer la bonne qualité du cristal.

Dans l'essai de tirage CZ05, le rapport $[F]/[Ba]$ est constant, tandis que le rapport $[F]/[Ca]$ semble diminuer légèrement (Figure 3.3 droite et Tableau 3.17). Il semblerait donc que l'ajout de strontium dans le bain favorise un modèle de compensation de charge par création de lacunes de calcium. On aboutit alors à la formule $[Ba_{0,98}Sr_{0,02}][Ca_{1-3z}Yb_{2z} \square_z]BO_3F$.

3.2. Résultats d'analyse élémentaire par la technique de micro-sonde (Electron Probe MicroAnalyser).

Les tableaux ci-dessous reportent les résultats des analyses élémentaires faites sur tous les éléments pour différentes parties des cristaux de *BCBF CZ01* et *CZ02*. Afin d'avoir une statistique de la mesure, une cartographie des différents échantillons a été enregistrée. La stœchiométrie est alors calculée de sorte à assurer l'électroneutralité du composé (somme des charges cationiques et anioniques fixée à 7 par unité formulaire), et en fixant la stœchiométrie du bore à 1. Pour cela, on ne considère que les résultats affichant un pourcentage massique total compris en 99% et 101%.

Élément dosé		<i>Ba</i>	<i>Ca</i>	<i>Yb</i>	<i>Na</i>	<i>B</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	Nombre de mesures vérifiant $0,99 < \sum wt < 1,01$
<i>CZ01</i>	Tête	0,969	0,858	0,089	0,030	1	2,84	1,32	12
	Corps	0,950	0,843	0,098	0,106	1	2,84	1,31	5
	Pied	0,982	0,930	0,035	0,054	1	2,73	1,54	10
Stœchiométrie visée		1	0,94	0,03	0,03	1	3	1	

Tableau 3.19 : Résultats des mesures d'EPMA sur différentes parties du cristal *CZ01*.

<i>CZ01</i>	$[Ca]/[Ba]$	$[Yb]/[Ba]$	$[Yb]/[Ca]$	$[F]/[Ba]$	$[F]/[Ca]$	$[F]/[Yb]$
Tête	0,258	0,116	0,448	0,183	0,707	1,58
Corps	0,259	0,13	0,503	0,179	0,690	1,37
Pied	0,276	0,045	0,164	0,209	0,756	4,615

Tableau 3.20 : Rapport de pourcentages massiques obtenus par EPMA pour différentes parties du cristal *CZ01*.

Élément dosé		<i>Ba</i>	<i>Ca</i>	<i>Yb</i>	<i>Na</i>	<i>B</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	Nombre de mesures vérifiant $0,99 < \sum wt < 1,01$
<i>CZ02</i>	Tête	0,952	0,853	0,098	0,058	1	2,87	1,27	8
	Corps	0,963	0,867	0,087	0,025	1	2,65	1,70	3
	Pied	0,987	0,931	0,040	0,031	1	2,85	1,31	12
Stœchiométrie visée		1	0,94	0,03	0,03	1	3	1	

Tableau 3.21 : Résultats des mesures d'EPMA sur différentes parties du cristal *CZ02*.

<i>CZ02</i>	$[Ca]/[Ba]$	$[Yb]/[Ba]$	$[Yb]/[Ca]$	$[F]/[Ba]$	$[F]/[Ca]$	$[F]/[Yb]$
Tête	0,261	0,130	0,497	0,173	0,661	1,33
Corps	0,263	0,114	0,436	0,236	0,896	2,06
Pied	0,275	0,051	0,185	0,175	0,635	3,43

Tableau 3.22 : Rapport de pourcentages massiques obtenus par EPMA pour différentes parties du cristal *CZ02*.

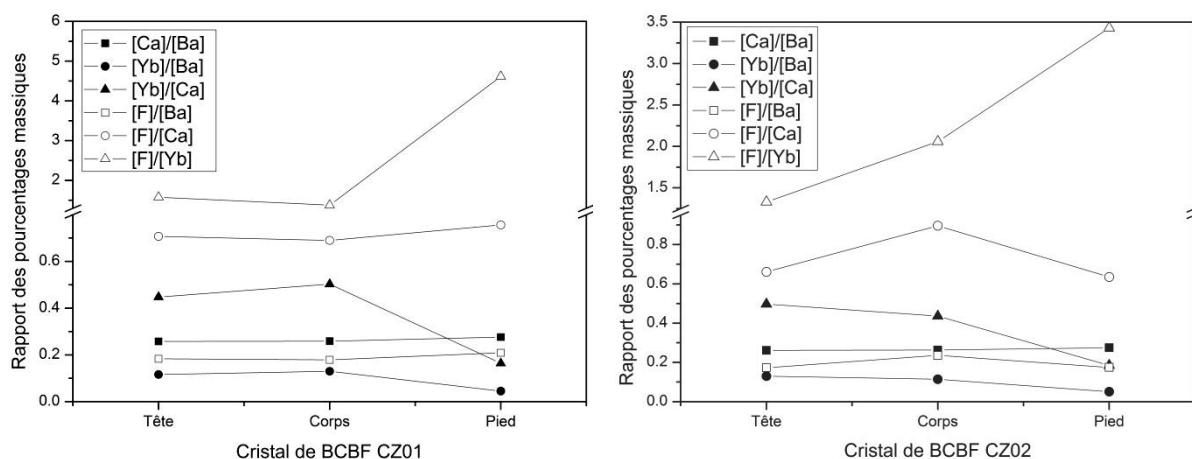


Figure 3.4 : Rapport de pourcentages massiques de différents cations et anions obtenus par EPMA pour différentes parties des cristaux de **BCBF CZ01** et **CZ02**.

En regardant l'évolution des rapports $[Yb]/[Ba]$ et $[Yb]/[Ca]$ pour le cristal **CZ01**, on se rend compte que les mesures pour l'échantillon issu du corps ne sont pas fiables. En effet, on observe une stœchiométrie en ytterbium plus importante pour la partie du corps que pour la tête, alors que les spectres d'absorption indiquent le contraire (Figure 3.5 ci-dessous). De plus, seuls 5 points de mesures sur 30 donnent un pourcentage massique total compris entre 99% et 101%. Avec seulement deux points de comparaison, il n'est pas raisonnable de conclure quant au mécanisme de compensation de charge.

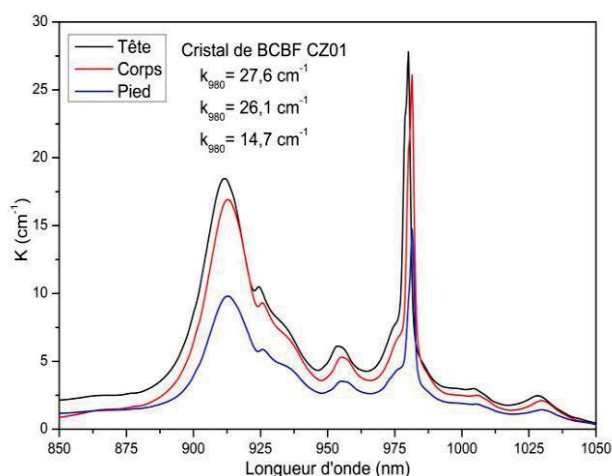


Figure 3.5 : Spectre d'absorption en lumière polarisée σ pour différentes tranches issues du cristal de **BCBF CZ01**.

De la même façon, le peu de mesures fiables obtenues sur l'échantillon issu du corps du cristal **CZ02** (3 sur 20) ne permet pas de conclure sur le mécanisme de compensation de charge.

Pour les deux échantillons, la technique d'EPMA donne des teneurs en sodium très élevées comparativement à la technique d'ICP-AES. Cependant, cette mesure pourrait être faussée compte tenu du fort courant de sonde utilisé lors des mesures (40nA). En effet, la teneur en ytterbium diminue pour le cristal **CZ01**, alors que la teneur en sodium augmente.

4. Synthèse par refroidissement lent avec nucléation spontanée.

Après l'étude du comportement thermique du mélange flux/soluté ($LGSB/(La, Gd)BO_3$), il convient *a priori* de procéder à des essais de nucléation spontanée, afin d'évaluer la faisabilité de cristallogénèse du $LGSB$ avec le flux considéré. Les compositions $(La_{0,6}Gd_{0,4})_{1+x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$ avec $0 \leq x \leq 0,4$ sont dans un premier temps synthétisées par réaction à l'état solide. Le traitement thermique présenté au Chapitre 2 en section 2.3.2.2 (Figure 2.40 page 132) est légèrement modifié en supprimant l'étape de broyage intermédiaire. L'analyse par diffraction du composé avec $x = 0$ révèle uniquement la phase $R32$ du $LGSB$.

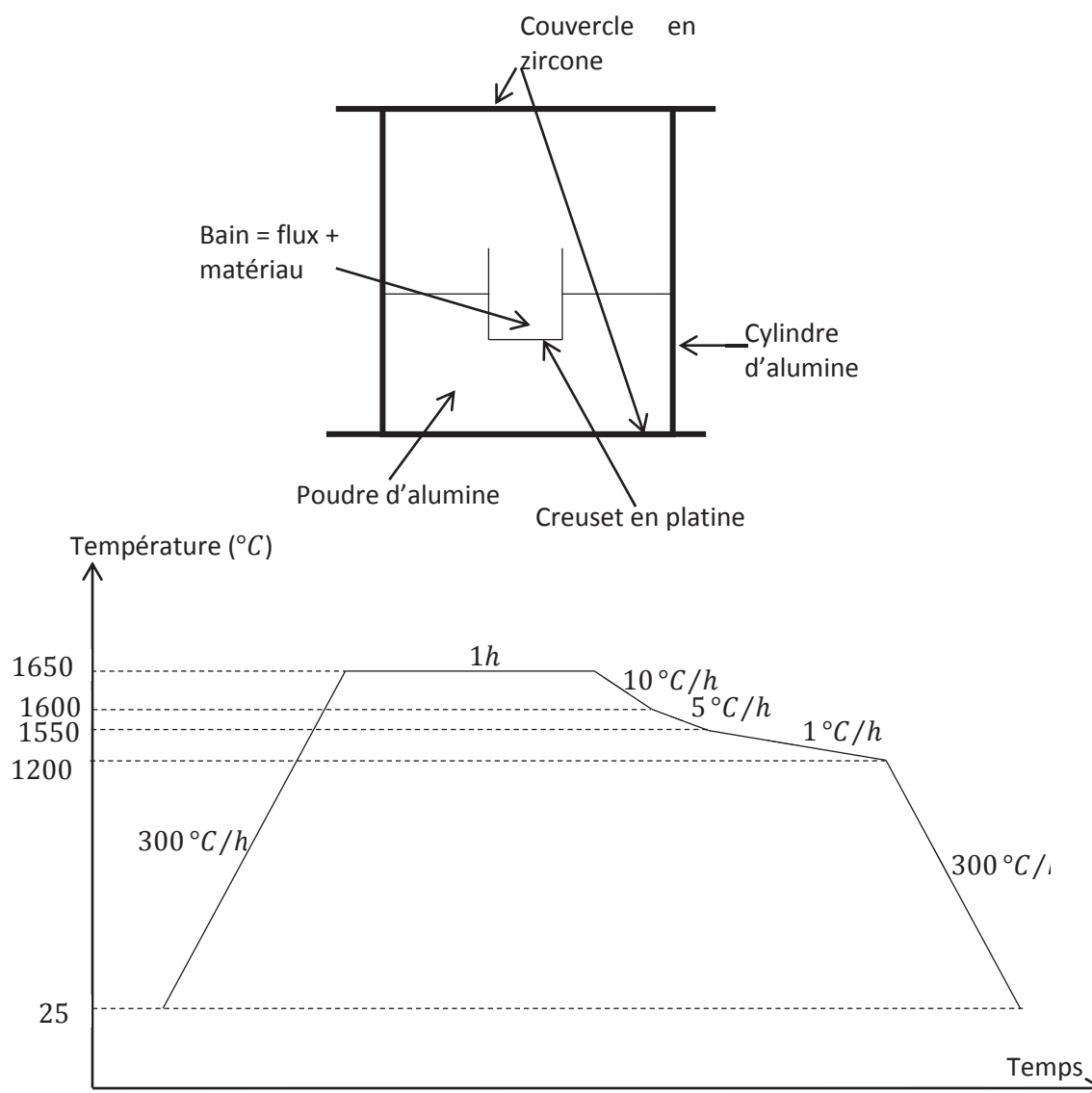


Figure 4.6 : Schéma du montage (haut) et traitement thermique (bas) pour les expériences de nucléation spontanée des composés de la série $(La_{0,6}Gd_{0,4})_{1+x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$.

Les composés frittés ($\sim 10g$) sont alors broyés, puis placés dans des creusets en *Pt* ($\varnothing = 3 - 4cm$), au sein d'un montage réfractaire (Figure 4.6 haut). Le mélange est alors porté à une température supérieure à celle du liquidus¹, puis un refroidissement lent est appliqué (Figure 4.6 bas).

Les creusets après refroidissement lent sont observés la loupe binoculaire (Figure 4.7). Dans tous les cas, on observe de beaux cristaux, de taille millimétrique. Les cristaux ont été extraits du creuset et séparés de la partie opaque. L'analyse des diagrammes de diffraction des cristaux seuls révèlent la phase Sc_2O_3 (Figure 4.8), ainsi que des phases secondaires difficilement attribuables qui se retrouvent dans la partie opaque. Ces phases peuvent éventuellement correspondre à des mélanges d'oxydes de terre rare, mais l'attribution n'est pas certaine dans la mesure où les intensités relatives des pics de diffraction observés ne correspondent pas à celles indiquées dans les fiches ICDD. Néanmoins, la comparaison avec le diffractogramme de la phase trigonale $R32$ du *LGSB* ne montre aucune ressemblance.

Ce résultat assez étrange peut être expliqué par une évaporation conséquente d'oxyde de bore au cours du cycle thermique, même si aucun dépôt n'a été observé sur les éléments réfractaires du montage (Figure 4.6 haut). Par pragmatisme, nous n'avons pas donné suite à ces essais.

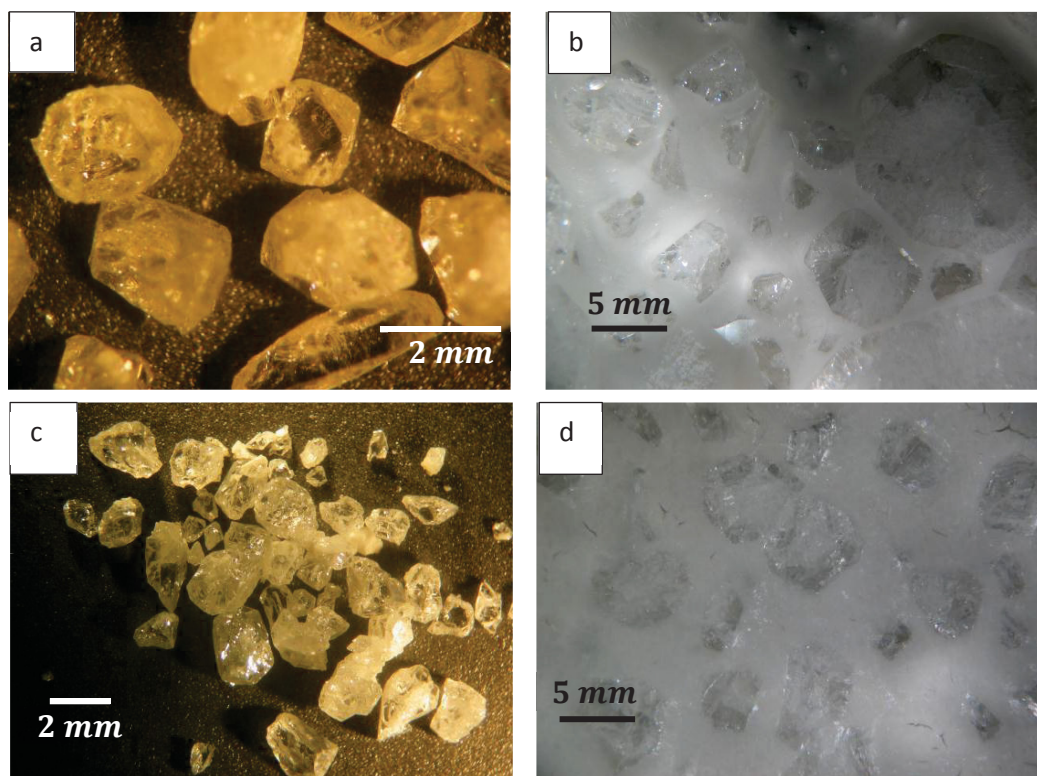


Figure 4.7 : Cristaux observés à la loupe binoculaire suite aux essais de refroidissement lent des mélanges $(La_{0,6}Gd_{0,4})_{1+x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$ pour $x = 0$ (a), $x = 0,1$ (b), $x = 0,2$ (c) et $x = 0,3$ (d).

¹ Les thermogrammes des mélanges frittés en creuset alumine réalisés au Chapitre 2 section 2.2.2.2 semblent indiquer que la fusion est totalement terminée vers $1500^\circ C$. Cependant, un premier essai de refroidissement lent à partir de cette température n'a pas été concluant dans la mesure où le mélange ne semblait pas totalement fondu. Nous avons donc décidé pour le second essai de monter à une température supérieure de $1650^\circ C$ pour laquelle nous étions sûr de fondre complètement le mélange.

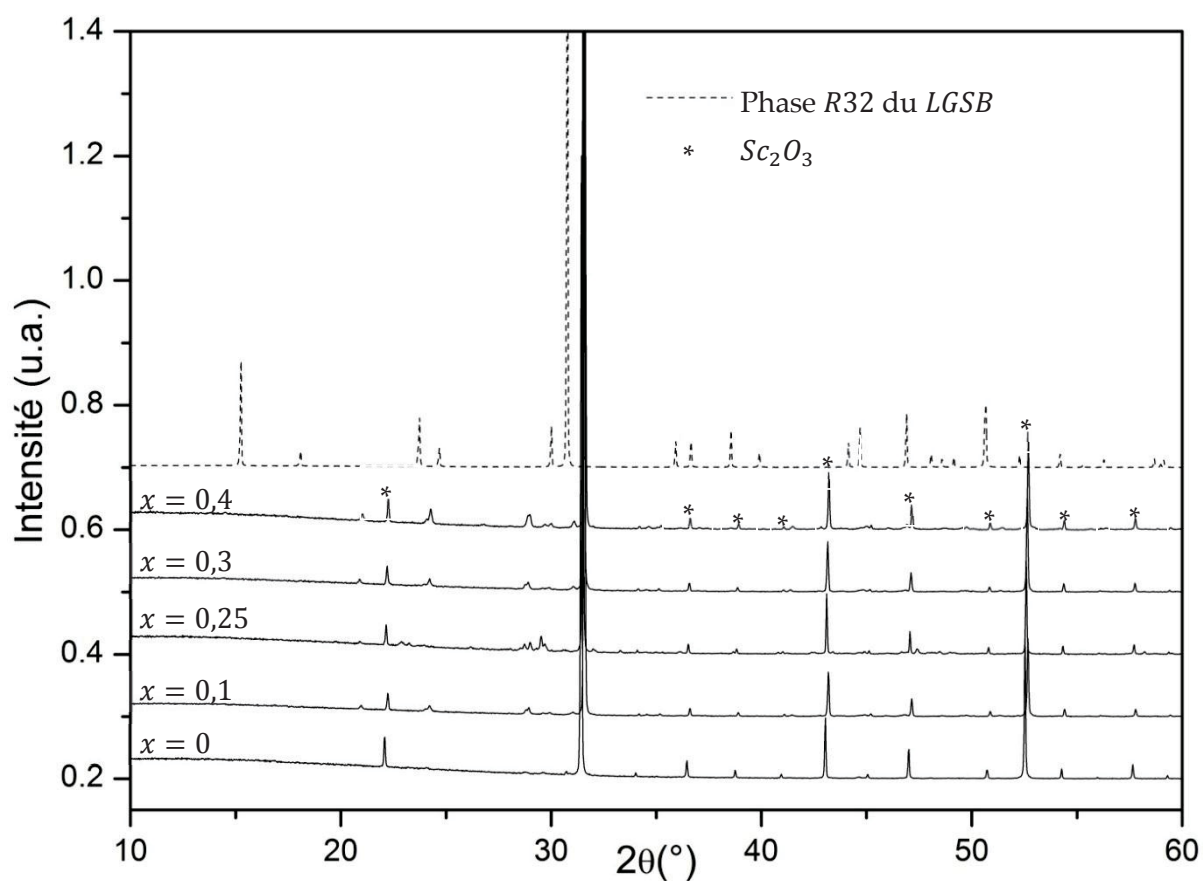


Figure 4.8 : Diffractogrammes comparés des cristaux obtenus lors du refroidissement lent des mélanges $(La_{0,6}Gd_{0,4})_{1+x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$, et comparaison avec les pics de la phase R32 du LGSB.

5. Détermination d'indice de réfraction par la méthode du minimum de déviation.

5.1. Définition.

Un prisme est un milieu transparent (que nous supposerons homogène et isotrope) limité par deux dioptries plans non parallèles, que l'on appelle les faces du prisme. Elles se coupent suivant l'arête du prisme. Le rectiligne du dièdre formé par les faces est l'angle du prisme.

Toute section du prisme perpendiculaire à l'arête est dite section principale du prisme. On limite généralement le prisme du côté opposé à l'arête par un plan parallèle à cette arête, et que l'on nomme base du prisme.

Un prisme est complètement déterminé par son angle A et son indice n , relatif au milieu extérieur. Nous supposerons par la suite que n est supérieur à l'unité.

Nous allons maintenant définir quelques notations pour la marche des rayons dans un plan de section principale du prisme.

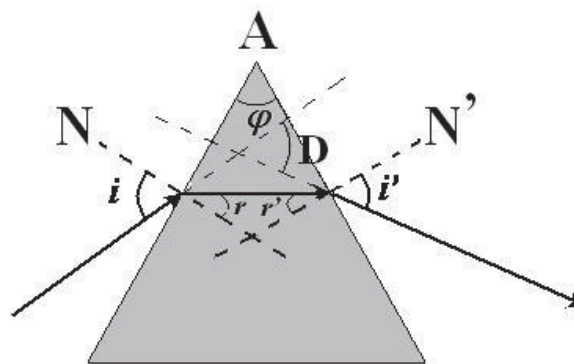


Figure 5.9 : Schéma de la marche des rayons dans un prisme d'arête A et d'angle au sommet φ .

Tous les angles sont définis dans le sens trigonométrique, et r et r' sont les angles de réfraction mesurés par rapport aux normales N et N' . On peut alors montrer que:

$$\sin(i) = n \cdot \sin(r) \quad \text{Eq. 5.21}$$

$$\sin(i') = n \cdot \sin(r') \quad \text{Eq. 5.22}$$

$$A = r + r' \quad \text{Eq. 5.23}$$

$$D = i + i' - A \quad \text{Eq. 5.24}$$

Un rayon ne peut émerger du prisme que si $A \leq 2\lambda$. Par ailleurs, tous les rayons qui traversent le prisme sont ceux dont l'incidence est comprise entre $\pi/2$ et une valeur i_2 définie par :

$$\sin(i_2) = n \cdot \sin(A \cdot \lambda). \quad \text{Eq. 5.25}$$

5.2. Etude de la déviation.

Lorsqu'un rayon lumineux arrive avec une incidence i sur la face d'entrée d'un prisme donné (A et n fixés), son trajet à travers le prisme est parfaitement défini et, s'il émerge, la déviation a une valeur parfaitement déterminée D . L'angle de déviation est minimum lorsque :

$$\frac{dD}{di} = 0 = 1 + \frac{di'}{di} \quad \text{Eq. 5.26}$$

De plus, en différenciant les équations 3.1 à 3.3, on obtient que :

$$di \cdot \cos(i) = n \cdot dr \cdot \cos(r) \quad \text{Eq. 5.27}$$

$$di' \cdot \cos(i') = n \cdot dr' \cdot \cos(r') \quad \text{Eq. 5.28}$$

$$dr + dr' = 0 \quad \text{Eq. 5.29}$$

En combinant les équations précédentes, on en conclut que :

$$\frac{\cos(r')}{\cos(r)} \cdot \frac{\cos(i)}{\cos(i')} = 1 \quad \text{Eq. 5.30}$$

En utilisant le fait que $\cos^2(\alpha) = 1 - \sin^2(\alpha)$, et en remplaçant les valeurs de i et de i' à l'aide des équations 3.1 et 3.2, on obtient après calculs :

$$(1 - n^2)[\sin^2(r') - \sin^2(r)] = 0 \quad \text{Eq. 5.31}$$

Dans la mesure où $n \neq 1$, et que tous les angles sont ici considérés compris entre 0 et $\pi/2$, l'égalité des sinus permet d'obtenir l'égalité des angles, à savoir $r = r'$ puis $i = i'$ ¹. Or i et i' varient respectivement dans le même sens que r et r' , à savoir en sens inverse puisque leur somme A est constante. Ils n'auront donc qu'une seule fois des valeurs égales, ce qui signifie que l'angle de déviation ne possède qu'un seul minimum par longueur d'onde.

Finalement, on obtient que la valeur extrême de D est donnée par :

$$D_m = 2 \cdot i_m - A = -A + 2 \cdot \sin^{-1} \left[n \cdot \sin \left(\frac{A}{2} \right) \right] \quad \text{Eq. 5.32}$$

5.3. Application du minimum de déviation à la mesure de l'indice n du prisme.

En utilisant l'Eq. 5.32, on obtient que l'indice de réfraction peut être déduit par la relation :

$$n = \frac{\sin([A+D_m]/2)}{\sin(A/2)} \quad \text{Eq. 5.33}$$

L'incertitude sur la mesure peut être calculée en différenciant l'expression précédente. Après calcul, on obtient que :

¹ On ne peut pas avoir $r = -r'$ car cela voudrait dire que $A = r + r' = 0$. Or par définition $A \neq 0$.

$$\frac{\Delta n}{n} \leq \frac{\Delta D_m}{2 \tan(A/2)} \quad \text{Eq. 5.34}$$

Pour le calcul, on peut considérer que l'incertitude sur la mesure du minimum de déviation est sensiblement la même que sur l'incertitude sur la mesure de l'angle du prisme. On obtient alors une erreur maximum sur l'indice de réfraction de 10^{-4} si l'on considère un angle du prisme de l'ordre de 30° .

6. Spectroscopie Raman.

6.1. Effet Raman.

La spectroscopie Raman s'appuie sur le phénomène de diffusion de la lumière. L'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique avec les molécules d'un échantillon va engendrer deux phénomènes de diffusion :

- une diffusion élastique, c'est-à-dire sans changement d'énergie, qui correspond à la diffusion Rayleigh. Statistiquement, ce phénomène a lieu pour $1/10^4$ photons.
- une diffusion inélastique, c'est-à-dire avec changement d'énergie, qui correspond à la diffusion Raman. Ainsi le photon réémis aura une longueur d'onde légèrement différente des photons issus du rayonnement incident. Statistiquement, ce phénomène a lieu pour $1/10^8$ photons.

Etant donné la faible probabilité du phénomène de diffusion Raman, seules des sources lumineuses intenses telles que des lasers sont appropriés.

Au cours de la diffusion Raman, le changement d'énergie des photons diffusés est fixé par la structure vibrationnelle de la molécule étudiée. Le schéma de la Figure 6.10 reprend le principe de diffusion élastique et inélastique. Si la densité de puissance incidente à la fréquence ν_0 est suffisamment grande, une molécule peut se retrouver dans un état excité virtuel¹. Cette molécule se désexcitera alors vers un niveau réel qui pourra être le niveau vibrationnel fondamental (diffusion Rayleigh, avec émission d'un photon de même fréquence ν_0) ou qui pourra être un niveau vibrationnel de plus haute énergie (diffusion inélastique Raman-Stokes, avec émission d'un photon à la fréquence $\nu_0 - \nu_m$). Dans le cas où la molécule se trouvait déjà dans un état vibrationnel excité, elle peut être amenée (sous l'effet de l'onde incidente) vers un niveau virtuel plus élevé et se relaxer vers le niveau vibrationnel fondamental avec émission d'un photon à la fréquence $\nu_0 + \nu_m$ (diffusion inélastique Raman Anti-Stokes).

Dans la mesure où la probabilité qu'une molécule se trouve initialement dans un état vibrationnel excité à température ambiante est assez faible, la plupart des instruments ne récolteront que le spectre Raman-Stokes. Le zéro des énergies est fixé par la diffusion Rayleigh.

¹ La relation d'incertitude d'Heisenberg nous donne que $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$. Or dans la mesure où le laps de temps Δt au cours duquel la molécule absorbe le rayonnement est très court, l'incertitude sur l'énergie ΔE est très grande. Une partie de cette énergie pourra alors être captée ou cédée par un photon incident pour permettre à la molécule de se désexciter.

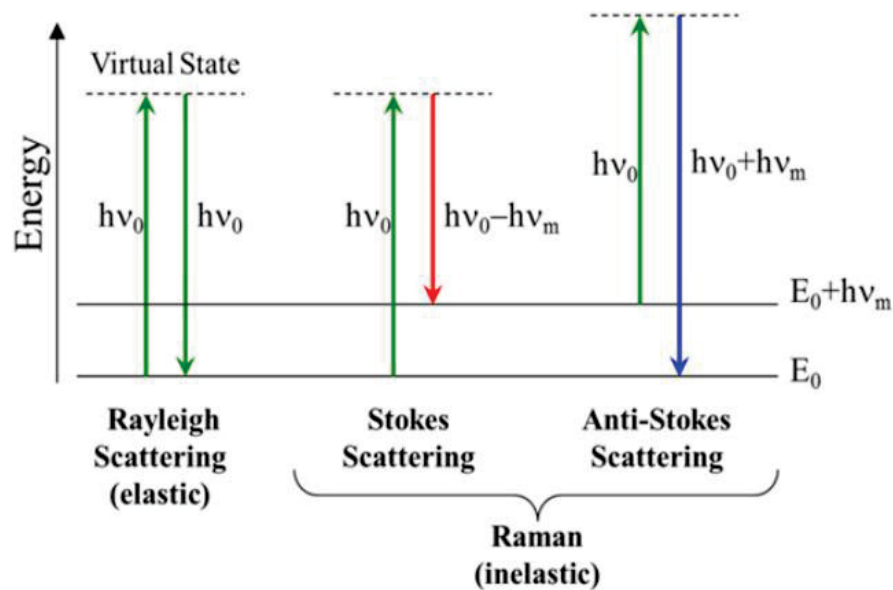


Figure 6.10 : Diagramme de Jablonski représentant les phénomènes de diffusion Rayleigh et Raman.

On peut classer les phonons (quasi-particule définissant de façon quantique une onde vibrationnelle) en deux catégories, en fonction de leur fréquence : les phonons optiques et les phonons acoustiques.

Or de par la nature de la source d'excitation (laser émettant dans la gamme du visible généralement), seuls les phonons au centre de la zone de Brillouin seront détectés par diffusion inélastique de la lumière.

Dans la mesure où la branche acoustique a une fréquence nulle au centre de la zone de Brillouin, seul les phonons de la branche optique (qui possède une fréquence positive non nulle au centre de la zone de Brillouin) sont à considérer.

Un mode vibrationnel sera dit transverse optique (TO) si sa direction de polarisation est perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde incidente. Au contraire, un mode vibrationnel sera qualifié de longitudinal optique (LO) si sa direction de polarisation est parallèle à la direction de propagation de l'onde incidente.

6.2. Modes de vibration actifs par spectroscopie Raman pour le *BCBF*.

6.2.1. Groupe d'espace $P\bar{6}2m$.

Dans le cas d'un groupe d'espace $P\bar{6}2m$ ($N^\circ 189$, groupe ponctuel D_{3h} , $Z = 3$), et en considérant l'ensemble des atomes d'une maille de $BaCaBO_3F$ ($7 \times 3 = 21$), on attend un nombre de mode actifs égal à 27 (Figure 6.11). La représentation irréductible de ces modes de vibrations est donnée par la théorie des groupes (Eq. 6.35) :

$$\Gamma = 6A_1 + 14E' + 7E'' \quad \text{Eq. 6.35}$$

où E' et E'' sont des modes doublement dégénérés, et A_1 un mode non dégénéré.

◦ Raman Active Modes

WP	A ₁ '	A ₂ '	A ₁ ''	A ₂ ''	E'	E''
1a	-	-	-	-	1	-
2c	-	-	-	-	2	-
3f	1	-	-	-	2	1
3g	1	-	-	-	2	1
6i	2	-	-	-	3	3
6j	2	-	-	-	4	2

Figure 6.11 : Mode actifs en spectroscopie Raman pour chacune des positions de Wyckoff du groupe d'espace $P\bar{6}2m$ (issu de <http://www.cryst.ehu.es>).

En effet, les sites 1a et 2c sont occupés par des atomes de B (3 par maille), les sites 3f par les atomes de Ca (3 par maille), les sites 3g par les atomes de Ba (3 par maille) et de F (3 par maille), et les atomes d'O (9 par maille) remplissent les sites 6j et la moitié des sites 6i (Tableau 6.23).

Atomes	x	y	z	Position de Wyckoff
Ba	0,2870(1)	0	0,5	3g
Ca	0,6132(4)	0	0	3f
B1	2/3	1/3	0	2c
B2	0	0	0	1a
O1	0,5048(7)	0,1909(8)	0	6j
O2	-0,140(1)	0	0,135(2)	6i
F	0,659(1)	0,057(2)	0,5	3g

Tableau 6.23 : Coordonnées et positions de Wyckoff des différents atomes constitutifs de la maille de $BCBF$ dans le cas d'un groupe d'espace $P\bar{6}2m$.

6.2.2. Groupe d'espace $R\bar{3}$.

Dans le cas d'un groupe d'espace $R\bar{3}$ ($N^\circ 146$, groupe ponctuel C_3 , $Z = 81$), et en considérant l'ensemble des atomes d'une maille de $BaCaBO_3F$ ($7 * 81 = 567$), on attend un nombre de mode actifs égal à 567 (Figure 6.12). La représentation irréductible de ces modes de vibrations est donnée par la théorie des groupes (Eq. 6.36) :

$$\Gamma = 189A + 189 {}^1E + 189 {}^2E \quad \text{Eq. 6.36}$$

où 1E et 2E sont des modes doublement dégénérés, et A un mode non dégénéré.

◦ **Raman Active Modes**

WP	A	$1E$	$2E$
3a	1	1	1
9b	3	3	3

Figure 6.12 : Mode actifs en spectroscopie Raman pour chacune des positions de Wyckoff du groupe d'espace $R3$ (issu de <http://www.cryst.ehu.es>).

En effet, on a 81 atomes de Ba (9 sites cristallographiques en position $9b$), 81 atomes de Ca (9 sites cristallographiques en position $9b$), 72 + 9 atomes de B (8 sites cristallographiques en position $9b$ et 3 sites cristallographiques en position $3a$), 81 atomes de F (9 sites cristallographiques en position $9b$) et 243 atomes de O (27 sites cristallographiques en position $9b$) d'après le Tableau 6.24.

Atomes	Ba1	Ba2	Ba3	Ba4	Ba5	Ba6	Ba7	Ba8	Ba9	Ca1	Ca2	Ca3
x	0,46374(4)	0,45850(4)	0,64967(3)	0,65082(4)	0,65269(4)	0,45828(4)	0,55959(4)	0,55477(5)	0,55190(4)	0,35087(11)	0,55526(11)	0,76259(11)
y	0,11010(4)	0,11375(4)	0,21199(3)	0,20317(4)	0,20426(4)	0,11009(4)	0,01912(4)	0,01599(5)	0,01174(4)	0,11102(11)	-0,09193(11)	0,31759(11)
z	0,16874(6)	0,49916(6)	0,16880(6)	0,50258(6)	-0,16708(6)	-0,16410(6)	0,50131(7)	-0,16787(7)	0,17044(5)	-0,3318(2)	0,0011(2)	-0,3318(2)
Position de Wyckoff	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b
Atom	Ca4	Ca5	Ca6	Ca7	Ca8	Ca9	B1	B2	B3	B4	B5	B6
x	0,75946(11)	0,35022(10)	0,55632(11)	0,34908(10)	0,76121(11)	0,55516(11)	0,5550(6)	0,5567(6)	0,5556(7)	0,4437(8)	0,4441(7)	0,4434(10)
y	0,31507(11)	0,11133(11)	-0,09446(11)	0,11083(11)	0,31742(11)	-0,09680(11)	0,1116(6)	0,1116(7)	0,1106(6)	0,2231(8)	-0,1117(8)	-0,1109(10)
z	0,3374(2)	0,0051(2)	0,6663(2)	0,3320(2)	-0,0001(2)	0,3380(2)	-0,3236(15)	0,0105(16)	0,3453(15)	0,3258(17)	0,3490(15)	0,016(2)
Position de Wyckoff	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b
Atom	B7	B8	B9	B10	B11	F1	F2	F3	F4	F42	F5	F52
x	2/3	2/3	0,3328(9)	0,6665(9)	2/3	0,5666(6)	0,5546(6)	0,0902(4)	0,7479(3)	0,7897(6)	0,7609(6)	0,3497(7)
y	1/3	1/3	0,0006(8)	0,0020(9)	1/3	-0,0863(7)	-0,1263(6)	0,3083(5)	0,3167(3)	0,3451(6)	0,3045(6)	0,0997(7)
z	-0,018(2)	-0,321(2)	0,009(3)	0,008(3)	0,3590(19)	0,5082(12)	0,5008(10)	-0,4943(8)	0,1695(6)	-0,1655(10)	-0,1629(11)	0,1718(14)
Position de Wyckoff	3a	3a	9b	9b	3a	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b
Atom	F6	F7	F8	F9	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8
x	0,5521(6)	0,3572(4)	0,7597(5)	0,6905(5)	0,6595(3)	0,6014(5)	0,7229(4)	0,4507(4)	0,5517(6)	0,3911(4)	0,6033(6)	0,4523(4)
y	-0,0887(4)	0,1142(5)	0,3058(5)	0,1143(5)	0,2795(4)	0,1121(5)	0,2134(4)	-0,1577(5)	0,1540(6)	0,2158(4)	-0,2194(6)	0,1756(4)
z	0,8363(7)	0,5014(8)	0,5044(8)	-0,1629(8)	-0,0153(7)	-0,0442(11)	0,3279(8)	0,0091(11)	-0,3697(12)	0,0139(7)	0,6368(13)	0,0131(8)
Position de Wyckoff	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b
Atom	O9	O10	O11	O12	O13	O14	O15	O16	O17	O18	O19	O20
x	0,4926(4)	0,5559(6)	0,8263(4)	0,4509(4)	0,5575(5)	0,6588(4)	0,6192(4)	0,2870(4)	0,4901(4)	0,4515(4)	0,6593(4)	0,5072(6)
y	-0,0561(4)	0,1599(5)	0,2777(4)	-0,1596(4)	-0,1744(5)	0,2789(4)	0,0086(4)	0,0080(4)	-0,0566(5)	0,1765(4)	0,2791(4)	0,0611(6)
z	0,6575(8)	0,3272(12)	-0,3256(10)	0,3432(7)	0,7038(10)	0,3537(7)	0,0060(9)	0,3372(9)	0,0063(10)	0,3246(8)	-0,3251(7)	0,0006(12)
Position de Wyckoff	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b
Atom	O21	O22	O23	O24	O25	O26	O27					
x	0,6052(5)	0,5082(6)	0,5588(6)	0,3883(4)	0,6588(4)	0,6613(4)	0,2864(4)					
y	0,1123(5)	0,0671(6)	0,1591(6)	0,0479(4)	-0,0528(5)	-0,0537(4)	0,0070(4)					
z	-0,3399(9)	-0,2991(15)	0,0333(13)	0,3375(10)	0,0013(10)	0,6726(10)	-0,3257(10)					
Position de Wyckoff	9b	9b	9b	9b	9b	9b	9b					

Tableau 6.24 : Coordonnées et positions de Wyckoff des différents atomes constitutifs de la maille de *BaCBF* dans le cas d'un groupe d'espace *R3*.

7 Croissance d'un cristal de **YCOB** non dopé pour des caractérisations en optique non linéaire.

Afin d'optimiser les performances non linéaires ou laser d'un matériau, il est nécessaire d'avoir une très bonne qualité cristalline, et notamment une très grande pureté chimique. Pour cela, on peut *a priori* procéder de deux façons : utiliser des matières premières de haute pureté, ou utiliser des monocristaux comme matière première. Des cristaux de **YCOB** de très grande pureté ont préalablement été obtenus au sein de notre équipe, en utilisant d'autres cristaux de **YCOB** comme matière première. À partir de ces cristaux, des échantillons ont été taillés en condition d'accord de phase hors plans principaux pour la Génération de Seconde Harmonique à 1064nm . Ces cristaux seront ensuite comparés à d'autres échantillons de qualité cristalline différente dans des expériences de rendement de conversion avec une puissance crête élevée.

Au cours de ce travail, nous avons décidé d'élaborer un monocristal de **YCOB** à partir de réactifs de très grande pureté. Nous avons donc remplacé l'oxyde de bore B_2O_3 par de l'acide borique H_3BO_3 dans la mesure où ce dernier est disponible à une pureté de 99,9995% sous forme de poudre (granulométrie inférieure à $300\mu\text{m}$). Pour atteindre de telles puretés, le B_2O_3 n'est disponible que sous forme de billes de diamètres $4 - 5\text{cm}$, ce qui n'est pas intéressant pour notre procédé (risque de contamination lors de l'étape de broyage). Les autres réactifs sont choisis avec une pureté de 5N (Tableau 7.25). Au mélange stœchiométrique, on ajoute un excès massique de 2% de H_3BO_3 afin de compenser la perte au feu de ce réactif (Eq. 7.37).

L'ensemble est tout d'abord broyé et homogénéisé dans un mortier en porcelaine pendant 15 minutes, puis de nouveau homogénéisé avec un agitateur mécanique (type Turbula) pendant 10 minutes, avant d'être finalement compacté sous forme de barreaux à l'aide d'une presse isostatique. La poudre compactée subit alors un traitement thermique (Figure 7.13) dans un four résistif. La première rampe de température permet de transformer l'acide borique en oxyde de bore, tandis que le premier palier à 950°C permet la décarbonatation du $CaCO_3$.

Réactifs	$CaCO_3$	H_3BO_3	Y_2O_3
Pureté	99,999%	99,9995%	99,999%

Tableau 7.25 : Pureté des matières premières utilisées pour la croissance d'un monocristal de **YCOB**.

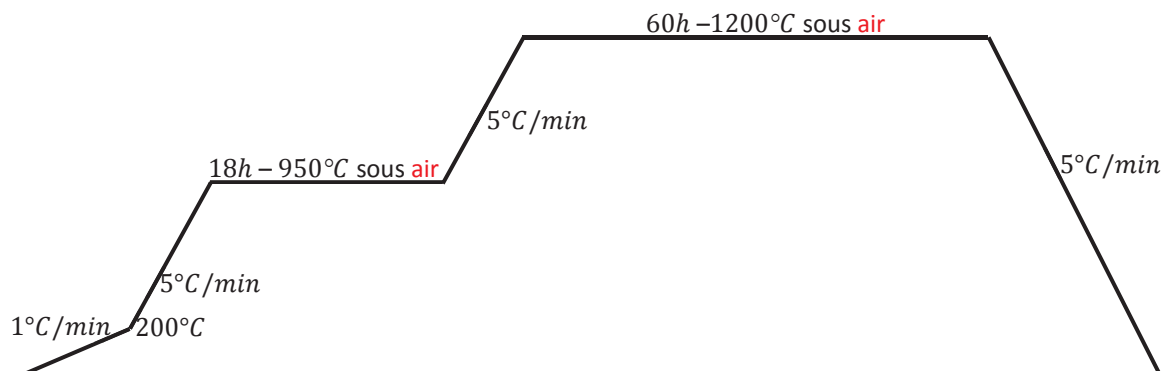
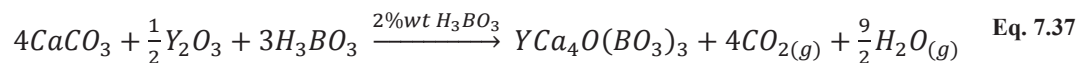


Figure 7.13 : Traitement thermique pour le frittage du **YCOB**.

Annexe 7 : Croissance d'un cristal de **YCOB** non dopé pour des caractérisations en optique non linéaire

Les paramètres importants de croissance sont indiqués dans le Tableau 7.26. Le creuset est initialement rempli à 90%. Le schéma du montage thermique est indiqué en Figure 7.14, et les cristaux obtenus sont présentés à la Figure 7.15.

Cristal		CZ02	CZ03
Creuset		<i>Ir</i>	
Diamètre		50mm	
Volume		98cm ³	
Atmosphère		<i>N</i> ₂	
Affinage	Longueur (mm)	30	10
	Diamètre (mm)	6	6
	vitesse _{rotation} (rpm)	25	30
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	1	2
Tête	½ angle (°)	20	30
	vitesse _{rotation} (rpm)	25	30
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	0,75	1,75
Corps	Longueur (mm)	50	67,5
	Diamètre (mm)	25	25
	vitesse _{rotation} (rpm)	25/30	30
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	0,5	1,5
Pied	½ angle (°)	50	50
	vitesse _{rotation} (rpm)	30	30
	vitesse _{cristallisation} (mm/h)	0,75	1,75
Germe	Nature	Germe <i>YCOB</i> orienté \vec{b}	

Tableau 7.26 : Paramètres de croissance pour les monocristaux de *YCOB*.

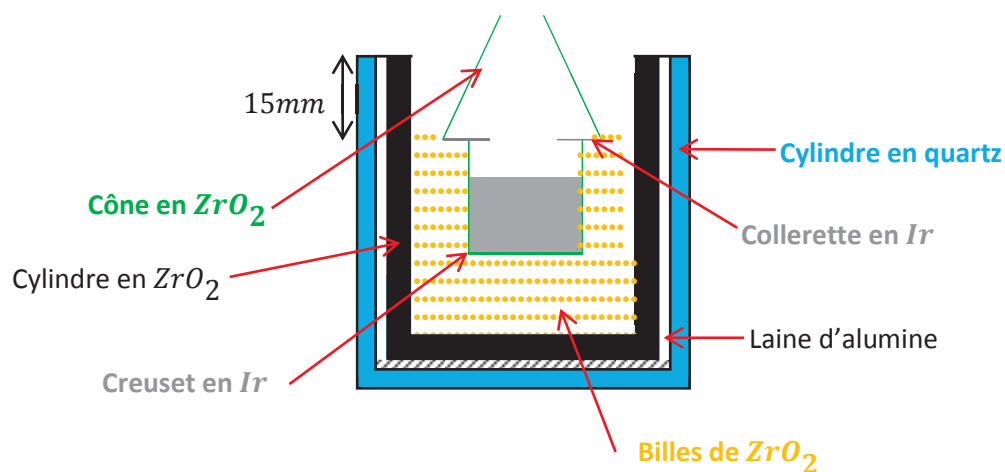


Figure 7.14 : Schéma du montage inférieur utilisé pour la croissance du cristal CZ02. Le haut du cylindre en quartz est tangent au haut des spires inductrices.

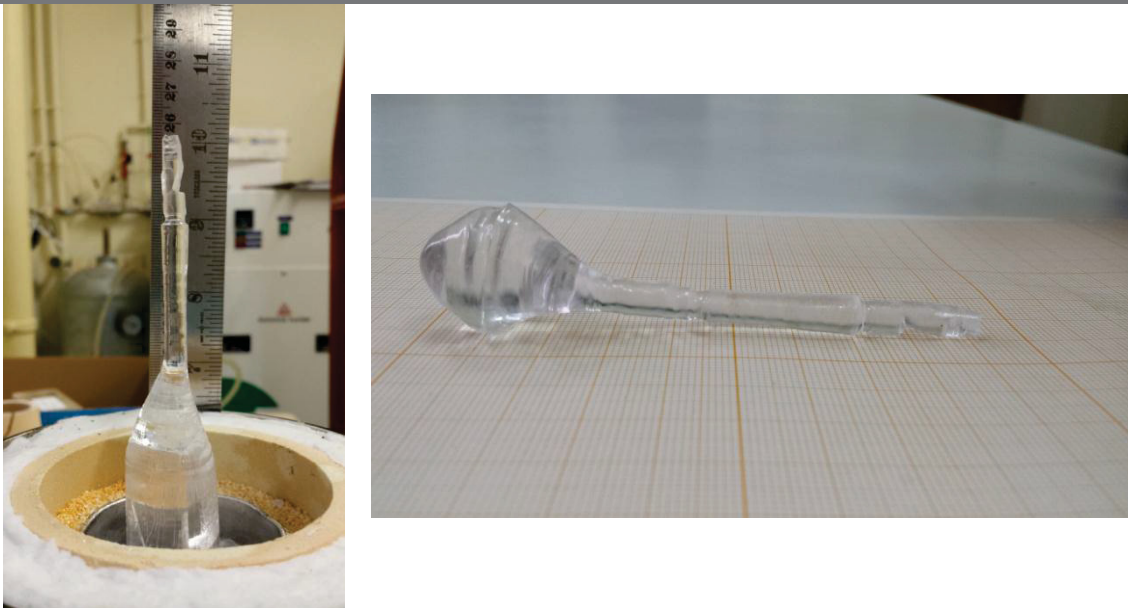


Figure 7.15 : Monocristaux de **YCOB** obtenus lors des essais de croissance CZ02 (gauche) et CZ03 (droite).

À cause d'un débitmètre défaillant sur le circuit de refroidissement, le générateur radiofréquence s'est mis en défaut vers la fin de la partie du corps, ce qui a emprisonné le cristal CZ02 en croissance dans le bain. Le refroidissement très rapide est la cause des fractures observées dans le corps du cristal (environ 70g). Malgré cela, la qualité du cristal semble bonne. Dans le but de récupérer la charge contenue dans le creuset sans spécialement viser une très bonne qualité de cristal, un nouvel essai de tirage (CZ03) a été entrepris. Le creuset est remonté de 10mm par rapport au montage de la Figure 7.14 (la distance creuset-spires est donc de 5mm), pour pouvoir procéder à des vitesses de tirage de l'ordre de 2 mm/h. Malheureusement, le générateur radiofréquence s'étant encore une fois mis en défaut, le cristal obtenu est très petit (environ 17g). Cependant ce dernier cristal semble aussi être de bonne qualité. Ces essais de croissance devaient être poursuivis sur une nouvelle machine de tirage Czochralski (Figure 7.16) achetée dans le cadre du projet ANR BORATESYB, mais plusieurs soucis techniques ont retardé sa mise en marche, nous empêchant d'en présenter les résultats.



Figure 7.16 : Nouvelle machine de tirage Czochralski permettant la croissance de cristaux de 50mm de diamètre.

Pour comparer la qualité cristalline des échantillons, nous avons utilisé la technique dite de « Rocking-Curve » (ω -scan). Cette technique utilise la diffraction des rayons X dans une configuration

Annexe 7 : Croissance d'un cristal de **YCOB** non dopé pour des caractérisations en optique non linéaire

d'appareil particulière : pour un échantillon orienté dans une direction cristallographique précise (hkl), la source de rayons X fait un angle ω avec l'échantillon, tandis que le détecteur est fixe et fait un angle $2\theta_{hkl}$ avec la source de rayons X (condition de réflexion pour la famille de plans hkl). Lors de la mesure en fonction de ω , seul l'échantillon tourne autour de la position du pic de Bragg. La largeur du pic de diffraction sert alors de mesure pour la qualité cristalline, car les défauts engendrent un élargissement de la raie. Nous avons comparé différents échantillons de **YCOB** tous orientés le long de l'axe cristallographique $\vec{b} = \vec{b}^*$ (famille de plans $(060)^1$), dont les conditions de croissance varient (Tableau 7.27).

Cristal	CZ01	CZ03	YCOB – I	YCOB – 390C
Source de bore	B_2O_3 (99,98%)	H_3BO_3 (99,9995%).	H_3BO_3 (grande pureté)	B_2O_3
Désorientation par rapport à la direction \vec{b}	2,2°	1,6°	0,89°	0,8°
Remarques	Très faible taux de dopage Yb^{3+} (0,05%at)	Vitesse de tirage élevée (1,5mm/h)	Croissance à partir de monocristaux broyés	Croissance effectuée au CEA-LETI

Tableau 7.27 : Origine et spécificité des différents échantillons testés par Rocking-Curve.

Le pas de mesure est de 0,001°, et le jeu de fentes utilisées est de 1/32° et 1/16° en sortie du monochromateur, permettant ainsi d'avoir une résolution expérimentale la plus fine possible, à savoir 0,03°. Afin d'en déduire la largeur à mi-hauteur, les courbes expérimentales sont modélisées par des fonctions pseudo-voigt (combinaison linéaire d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne). Les résultats sont présentés en Figure 7.17 et dans le Tableau 7.28.

Cristal	$Yb_{0,005}Y_{0,995}COB$ - CZ01 -	YCOB - CZ03	YCOB – I	YCOB – 390C	YCOB [1]	$Sm_{0,05}Y_{0,95}COB$ [2]
FWHM	0,042°	0,044°	0,035°	0,036°	0,0081°	0,0047°
Désorientation par rapport à l'axe \vec{b}	0,04°	0,02°	0,03°	0,3°	N/A	N/A

Tableau 7.28 : Largeur à mi-hauteur (FWHM) déduites des courbes de Rocking-curve, et comparaison avec des données de la littérature.

Dans la mesure où notre diffractomètre ne possède pas de platine d'alignement, il peut exister un léger désalignement lors du positionnement de l'échantillon. Ce désalignement peut être responsable d'une légère asymétrie du pic, mais ne change *a priori* pas trop la largeur à mi-hauteur. D'après les données du Tableau 7.28, on voit qu'il n'y a pas de franches différences entre les quatre échantillons. Tous présentent une très bonne qualité cristallographique, et les largeurs à mi-hauteur sont très proches de la résolution expérimentale de notre appareil. Les données trouvées dans la littérature [1,2] indiquent des largeurs à mi-hauteur 5 à 10 fois plus petites. Cependant, cela ne signifie pas forcément une meilleure qualité cristalline. En effet, ces mesures ont été obtenues sur des appareils équipés d'optiques primaires pour collimater le faisceau de rayons X de façon parallèle, contrairement à notre machine où la largeur à mi-hauteur est convoluée de la fonction instrumentale ce qui fausse donc la valeur.

¹ Parmi les différentes familles de plans $(0k0)$ qui diffractent, seule la raie (060) présente une intensité suffisante (22% du maximum d'après la fiche ICDD 00 – 050 – 0403).

À titre de comparaison, la même expérience a été réalisée sur un cristal de *LGSB* (plan de clivage du cristal *CZ02*) et sur un échantillon de *BCBF CZ04*, ces deux échantillons étant ceux de meilleure qualité obtenue (voir Chapitre 2 section 2.2.5.2 page 116 et section 2.3.3.2.2 page 142). Le profil de réflexion de la famille de plans (202) pour l'échantillon de *LGSB* et (003) pour l'échantillon de *BCBF* présentent respectivement des largeurs à mi-hauteur de $0,051^\circ$ et $0,046^\circ$, ce qui témoignent d'une qualité cristalline tout à fait convenable, même si légèrement moins bonne que nos échantillons de *YCOB* (Figure 7.18).

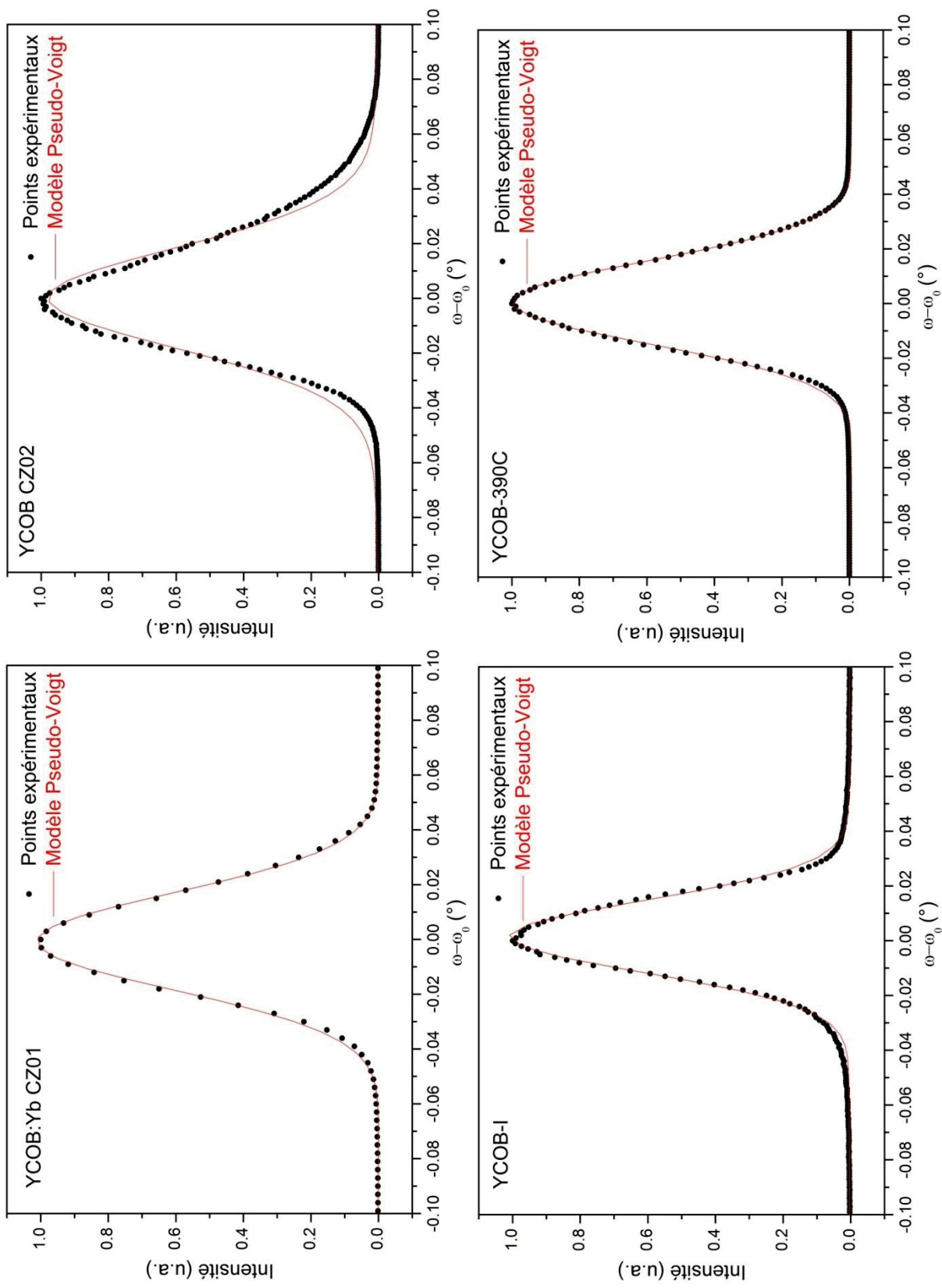


Figure 7.17 : Profils de réflexion des plans (060) pour les quatre échantillons de *YCOB* testés.

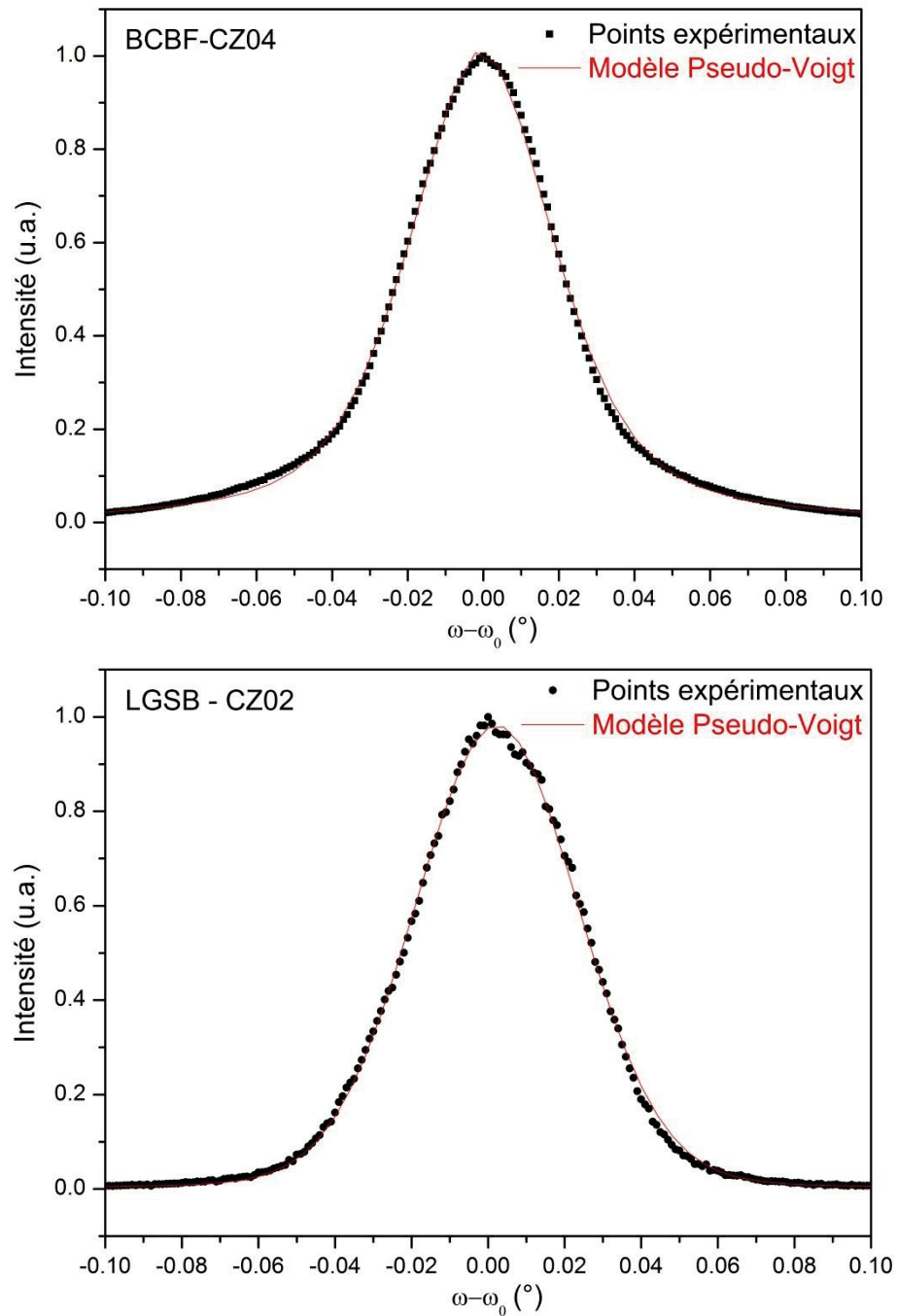


Figure 7.18 : Profil de réflexion des plans (003) pour l'échantillon de *BCBF* (2%*Sr* – 0,06%*Yb*) *CZ04* (haut) et des plans (202) pour l'échantillon de *LGSB:Yb*(4,7%) *CZ02* (bas).

- [1] X. Tu, Y. Zheng, K. Xiong, Y. Shi, E. Shi, "Crystal growth and characterization of 4 in. $YCa_4O(BO_3)_3$ crystal", *J. Cryst. Growth*, vol. 401, pp 160–163, 2014.
- [2] Y. Tu, Y. Zheng, X. Tu, K. Xiong and E. Shi, "Growth and characterization of $Sm_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ single crystals for nonlinear optical applications", *Cryst. Eng. Comm*, vol. 15, pp 6244-6248, 2013.

8. Mise en forme des échantillons.

8.1. Orientation par la méthode Laue.

Afin de réaliser la conversion de fréquence, les cristaux doivent être orientés dans une certaine direction par rapport aux axes du repère diélectrique. Pour chacune des matrices étudiées, la position du repère diélectrique par rapport au repère cristallographique est connue. Il est ainsi possible de positionner les directions d'accord de phase par rapport au repère cristallographique, et plus particulièrement par rapport au repère réciproque.

Cette orientation est réalisée par la méthode de Laue, qui consiste à observer les figures de diffraction en condition de réflexion d'un monocristal soumis à un rayonnement X polychromatique (rayonnement continu de freinage ou Bremsstrahlung). Le tube à rayons X utilisé dans notre étude est une tube *Mo* qui émet entre $0,25\text{\AA}$ et $2,5\text{\AA}$.

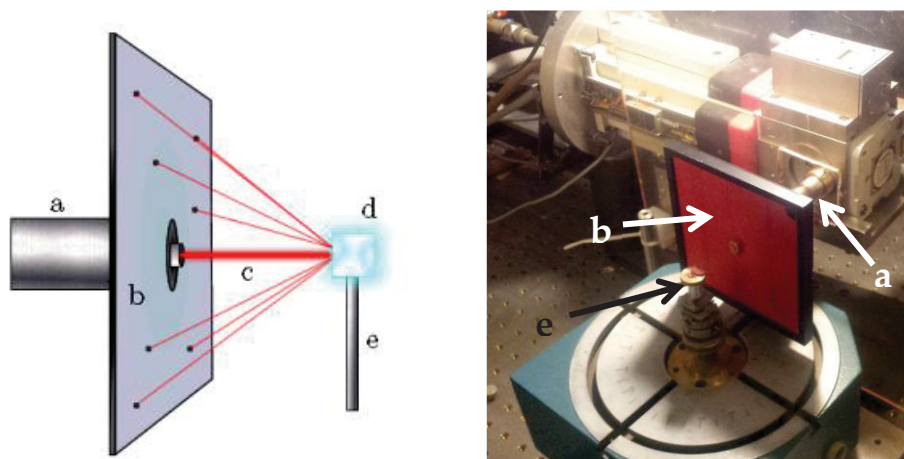


Figure 3.19 : Schéma (gauche) et photo (droite) du dispositif expérimental pour l'orientation des cristaux par la méthode de Laue [1].

Le schéma expérimental est représenté en Figure 3.19 [1]. Du point de vue expérimental, le cristal (d) est fixé sur une tête goniométrique (e) permettant deux degrés de rotation (sur une plage de 20° chacun). Le faisceau de rayons X (c) sort à travers un capillaire (a), et les rayons X réfléchis sont collectés à l'aide d'un film photographique (b). La distance caractéristique entre le cristal et le film photographique est de 3cm . La tension du tube est fixée à 45kV et le courant à 25mA . La durée d'exposition dépend du cristal étudié, et est en moyenne de 2h . Le film est alors développé dans une salle noire en le trempant successivement dans une solution révélatrice et une solution fixatrice.

L'avantage de cette méthode d'orientation, par rapport à une méthode optique (observation des figures d'interférences en lumière blanche avec un conoscope de Des Cloizeaux), est que pour chaque orientation du cristal, une figure de diffraction peut être observée. De plus, la taille de l'échantillon n'est pas trop critique : la section observée doit être au minimum égale à 10 fois la section circulaire du capillaire, soit $0,5\text{mm}^2$.

L'analyse de la figure de diffraction est réalisée avec le logiciel *OrientExpress*¹ et ne nécessite que les données cristallographiques de l'échantillon, ainsi que certaines conditions expérimentales (taille du film, distance film-cristal, caractéristiques du tube...). Une fois la correction à effectuer déterminée, l'échantillon (toujours collé sur sa tête goniométrique) est fixé sur une autre platine goniométrique pouvant pivoter à

¹ Disponible gratuitement sur le site <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/orientexpress.htm>.

360°. Cette platine est couplée à une scie diamantée circulaire, ce qui nous permet de couper une face perpendiculaire à la direction souhaitée.

8.2. Application à l'orientation des échantillons de *YCOB* dans des directions d'accord de phase hors plan principaux.

L'angle d'accord de phase permettant de maximiser le rendement de conversion pour la GSH en type I ne correspond pas à une direction de propagation dans les plans principaux. Cette direction a été déterminée pour $(\theta_{AP}; \varphi_{AP}) = (68^\circ; 143^\circ)$, c'est-à-dire proche de la direction $[\overline{16} 27 7]^*$ dans le réseau réciproque. Cependant, comme la tête goniométrique sur laquelle est fixé le cristal ne permet d'accéder qu'à des angles limités, nous sommes obligés de procéder en plusieurs étapes.

Étant donné que les cristaux biaxes permettent *a priori* une orientation par une méthode « tout optique », nous ne nous sommes servis de la méthode de Laue uniquement pour vérifier et affiner l'orientation finale des échantillons². Afin de se placer dans l'octant conférant le d_{eff} le plus élevé (voir Chapitre 3 section 3.6.2 page 238), il faut tout d'abord définir un repère diélectrique direct. Les échantillons dont nous disposons sont orientés pour l'accord de phase à $1064nm$ dans le plan principal ZX (face polie à $\theta = 30,8^\circ$ à partir de l'axe \vec{Z}), et présente une face taillée perpendiculaire \vec{Y} . En définissant **arbitrairement** un sens $+\vec{Z}$, on fixe définitivement les directions $+\vec{X}$ et $+\vec{Y}$ de sorte à obtenir un trièdre direct (Figure 8.20).

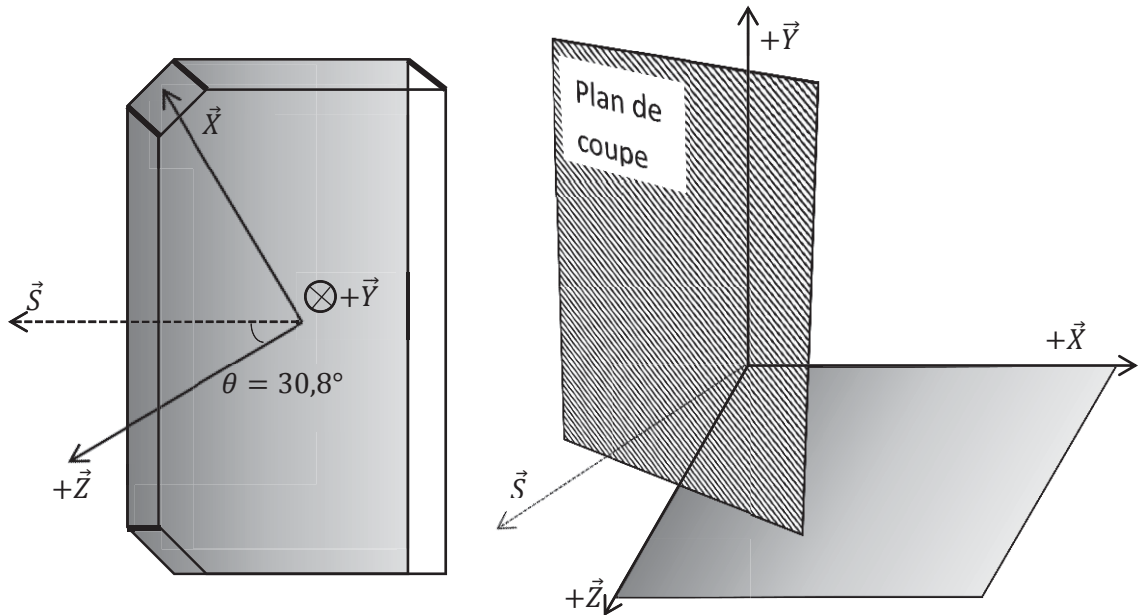


Figure 8.20 : À gauche, représentation schématisée de l'échantillon de *YCOB* avant découpe, et position du repère diélectrique associé. À droite, schéma du repère diélectrique et du plan de coupe. \vec{S} correspond à la direction de propagation pour l'accord de phase de GSH en type I à $1064nm$ dans le plan principal ZX : $(\theta_{ZX}; \varphi_{ZX}) = (30,8^\circ; 180^\circ)$. L'échantillon est collé sur la face grisée.

La première étape consiste alors à dresser une face perpendiculaire à la direction $+\vec{Z}$. Pour cela, on place le cristal entre analyseur et polariseur croisé (avec la direction $+\vec{Y}$ vers le haut), et on identifie grossièrement la direction $+\vec{Z}$. On colle ensuite la face $-\vec{Y}$ sur le porte échantillon que l'on fixe à la platine

² Pour la direction d'accord de phase visée, on peut calculer une indexation approchée dans le réseau réciproque, en calculant les matrices de changement de repère entre le repère diélectrique et le réseau réciproque. On obtient alors que la direction $(\theta_{AP}; \varphi_{AP}) = (68^\circ; 143^\circ)$ est proche de la direction $[\overline{16} 27 7]$.

goniométrique (degré de rotation de 360°). La découpe précise est alors obtenue en faisant un angle de $30,8^\circ$ depuis la face polie vers la direction $+\vec{Z}$ déterminée auparavant.

La deuxième étape va consister à créer une face faisant un angle φ_{AP} dans le plan YX (direction \vec{S}'). En collant le cristal selon la face $-\vec{Z}$ sur la platine goniométrique, on peut accéder à l'ensemble du plan YX . On va alors découper le cristal dans une direction $\varphi = \varphi_{AP} - 90^\circ$ (direction \vec{D}). Pour cela, il faut tourner d'un angle de 53° dans le sens $+\vec{X}$ vers $+\vec{Y}$, ou encore de 37° dans le sens $+\vec{Y}$ vers $+\vec{X}$ (Figure 8.21).

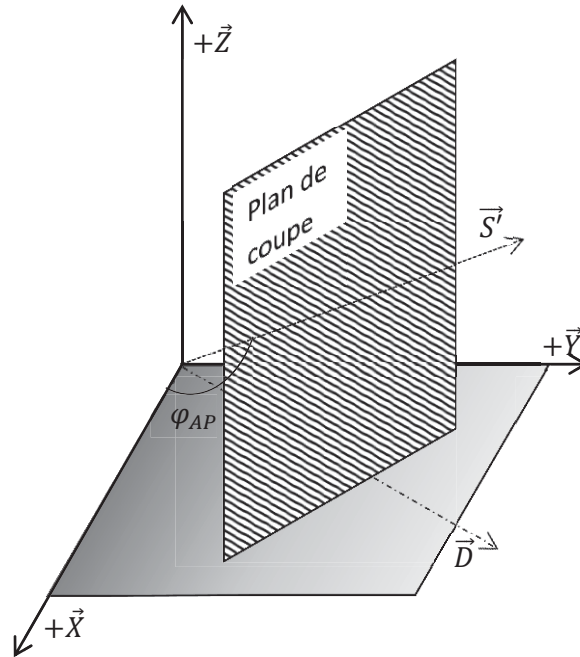


Figure 8.21 : Représentation du repère diélectrique et du plan de coupe associé à la deuxième étape d'orientation. L'angle entre la direction \vec{S}' (projection de la direction d'accord de phase visée dans le plan XY) et la direction $+\vec{X}$ est égal à $\varphi_{AP} = 143^\circ$. La direction de découpe \vec{D} fait un angle de 53° depuis la direction $+\vec{X}$ (vers $+\vec{Y}$). L'échantillon est collé sur la platine goniométrique par la face grisée.

En collant la dernière face découpée sur la platine goniométrique, on a alors accès à l'angle θ_{AP} , puisqu'on se retrouve en fait à tourner dans un plan contenant l'axe \vec{Z} et la direction d'accord de phase visée $\vec{S}_{AP,HPP}$ (Figure 8.22).

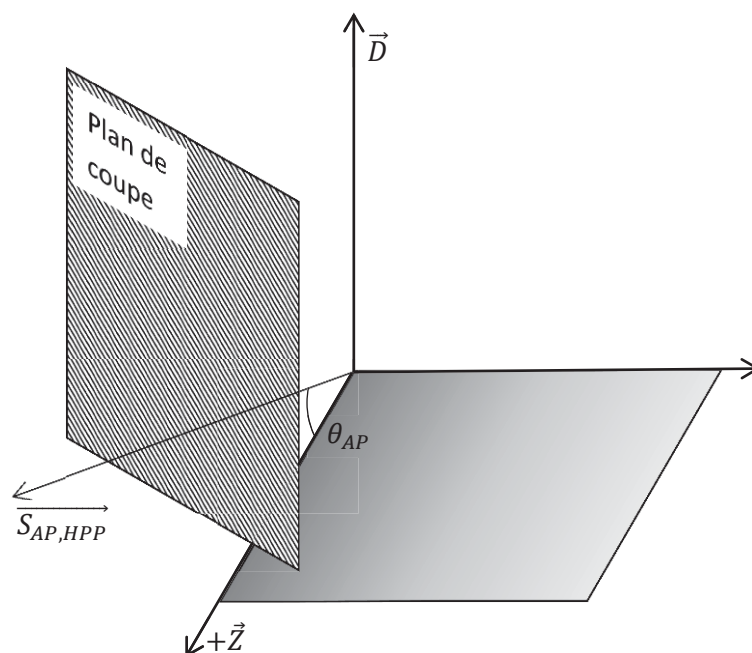


Figure 8.22 : Représentation du repère diélectrique et du plan de coupe associé à la troisième étape. La direction $\vec{S}_{AP,HPP}$ correspond à la direction d'accord de phase hors des plans principaux permettant de maximiser le rendement de conversion pour la GSH en type I à $1064nm$, définie par $(\theta_{AP}; \varphi_{AP}) = (68^\circ; 143^\circ)$. La direction \vec{D} est la même qu'en Figure 8.21. L'échantillon est collé sur la platine goniométrique par la face grisée.

8.3. Polissage.

Une fois l'échantillon découpé, il faut le polir à la qualité optique. Cette étape est effectuée à l'aide d'une polisseuse automatique de la marque Logitech (modèle PM5), qui permet d'obtenir un échantillon à face parallèle (le parallélisme est obtenu à $\lambda/10$). La première étape consiste à coller l'échantillon sur une plaque de microscope à faces parallèles et polies, à l'aide d'une résine thermodurcissable. Cette plaque de verre est alors collée avec la même résine sur le porte échantillon. Afin de ne pas perdre la direction souhaitée, le parallélisme avec la lame de verre (et donc avec notre échantillon) est effectué par un système d'auto-collimation³.

Une fois l'échantillon positionné, commence alors l'étape de rodage, dont le but est de réduire la rugosité de l'échantillon. Lors de cette étape, différentes solutions de particules de diamant mélangées à du lubrifiant sont vaporisées sur un plateau en fonte. Afin de réduire efficacement la rugosité, nous utilisons des tailles de particules de plus en plus petites ($10 - 15\mu m$ à $0 - 2\mu m$). Entre chaque solution utilisée, le plateau en fonte ainsi que le porte échantillon doivent être nettoyés de sorte à n'avoir qu'une seule taille de particules de diamant sur le plateau.

Une fois les étapes de rodage finies, commence l'étape de polissage, qui va permettre d'obtenir une rugosité suffisamment petite pour que la diffusion de la lumière visible par la surface soit quasi-nulle. Cette étape est réalisée sur un plateau en polyuréthane à l'aide d'une suspension colloïdale de silice ($pH = 9,8$ et taille des particules d'environ $0,04\mu m$).

Il faudra alors répéter ces mêmes opérations pour l'autre face, à la différence que le cristal est alors directement collé sur le porte échantillon (l'auto-collimation est possible car la première face est polie).

Afin d'avoir une bonne qualité de poli, plusieurs paramètres entrent en jeu : pression appliquée à l'échantillon, quantité d'abrasifs ou de silice en contact avec l'échantillon, durée des étapes... Ces différents

³ L'angle entre le porte échantillon et le plateau de rodage peut être modifié grâce à un système de 3 vis.

paramètres ne sont pas calibrés mais sont plutôt laissés à l'appréciation du polisseur. De façon générale, on peut dire que la pression appliquée peut être augmentée lorsque la taille d'abrasifs diminue : il y a alors moins de risques de railler en profondeur la surface de l'échantillon. De même, plus un matériau est dur, et plus il faudra appliquer une forte pression.

Dans la mesure où le *BCBF* est un cristal plutôt mou, la pression appliquée n'excédait pas les 4 g/mm^2 , tandis que pour le *LGSB* et le *YCOB* (plus durs), la pression pouvait aller jusqu'à 25 g/mm^2 .

Même si le logiciel *OrientExpress* permet *a priori* un alignement précis à environ $0,2^\circ$, les étapes de découpe et de polissage introduisent inévitablement une erreur. Finalement, l'orientation des cristaux par notre dispositif nous permet d'accéder à n'importe quelle direction avec une précision de l'ordre du degré.

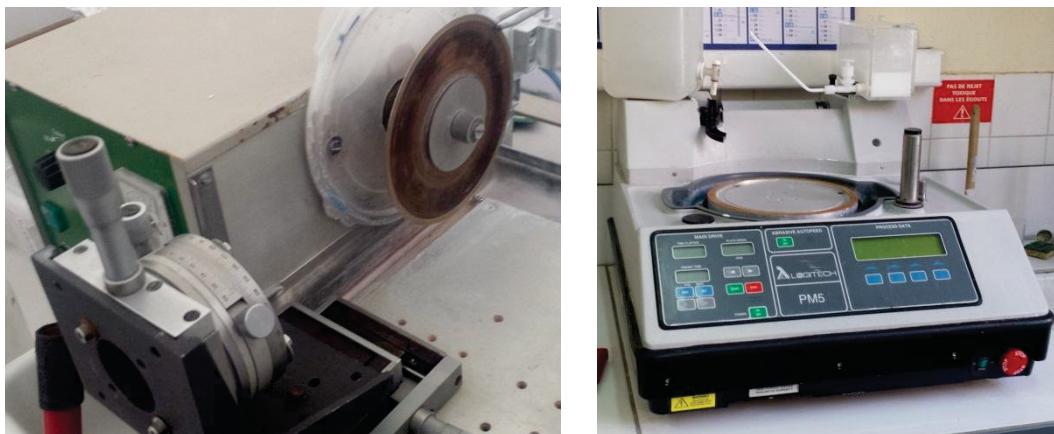


Figure 8.23 : Photo du système de découpe pour des pièces orientées (gauche) et polisseuse automatique Logitech PM-5 (droite).

[1] B. Tumino, "Growth and coherent spectroscopy of europium- and praseodymium-doped crystals for quantum memory applications", Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (PARIS VI), 2013.

Résumé :

L'auto-doublage de fréquence dans des cristaux optiques non linéaires dopés avec des ions ytterbium est actuellement le meilleur moyen d'obtenir une émission efficace dans le vert, tout en garantissant une bonne compacité, un faisceau faiblement divergent et une bonne monochromaticité. Deux nouvelles matrices ont été étudiées en ce sens : $BaCaBO_3F$ un oxyfluorure à fusion congruente, et $La_xGd_{1-x}Sc_3(BO_3)_4$ un membre de la famille des huntites à fusion non congruente mais pouvant être obtenu par la méthode Czochralski. Après l'étude des conditions de synthèse et de croissance, les propriétés optiques de l'ion ytterbium dans ces matrices ont été caractérisées, et l'effet laser en régime continu autour de $1\mu m$ a été démontré pour la première fois. Pour améliorer les performances d'auto-doublage de fréquence dans des cristaux de $YCa_4O(BO_3)_3:Yb$, deux pistes ont été envisagées : stabiliser l'émission laser infra-rouge en travaillant sur la cavité résonnante (traitement de surface des optiques), et améliorer le rendement de conversion de Génération de Seconde Harmonique de type I en effectuant le premier suivi expérimental de la courbe d'accord de phase hors des plans principaux à $1064nm$.

Mots clés : [croissance cristalline ; optique non linéaire ; ytterbium ; Czochralski ; auto-doublage de fréquence ; laser solide]

[Nonlinear optical crystals doped with ytterbium ions: the challenge for the miniaturization of green solid state lasers.]

Abstract:

Self-frequency-doubling in nonlinear optical crystals doped with ytterbium ions is actually the best way to combine both efficient emission in the green region, low divergent beams and good monochromaticity. Two new compounds have therefore been studied: $BaCaBO_3F$ a congruent melting oxyfluoride and $La_xGd_{1-x}Sc_3(BO_3)_4$ a huntite-type crystal with incongruent melting that can however be obtained by the Czochralski method. We first studied the synthesis and growth conditions, and then the optical properties of the ytterbium doped crystals. Laser effect in continuous wave operation mode was demonstrated for the first time. In order to improve the self-frequency-doubling performances of the $Yb:YCa_4O(BO_3)_3$ crystals, we focused on both stabilizing the $1\mu m$ laser emission (special anti-reflection coatings) and on maximizing the type I Second Harmonic Generation process at $1064nm$ (first direct measurements of both the conversion efficiency and the phase-matching directions out of the principal planes).

Keywords: [crystal growth; nonlinear optics; ytterbium; Czochralski; self-frequency-doubling; solid-state lasers]